



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



MEJORAS EN EL PROCESADO DE MATERIALES COMPUESTOS CERÁMICOS REFORZADOS CON FIBRAS DE SÍLICE

SERGIO PASCUAL ARANZANA

DIRECTORES: MARIO MORA, MARÍA TOMÁS

ESPECIALIDAD: QUÍMICA INDUSTRIAL

CONVOCATORIA: FEBRERO 2014

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a mis directores por toda su ayuda, su paciencia, sus consejos y por hacer posible la realización de este proyecto.

Agradecer especialmente a Sofía que siempre confió en mí, así como a mi familia y amigos por su apoyo.

Índice

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. MATERIALES EMPLEADOS	5
3.1 Sílice	5
3.2 Silicasol	7
3.3 Fibras	8
3.3.1 Fibras de vidrio	8
3.3.2 Fibras de carbono	10
3.3.4 Fibras orgánicas	12
3.3.5 Fibras de boro	14
3.3.6 Fibras metálicas	14
3.4 Cloruro de amonio	15
3.5 Duramax D.3005	16
3.6 Amoníaco	17
3.7 Mylar	19
4. TÉCNICAS EMPLEADAS	20
4.1 Molino planetario de bolas	20
4.1.1 Ventajas	22
4.1.2 Características del PM 100	23
4.2 Ultrasonidos	23
4.2.1 Aplicaciones	24
4.3 Prensa	27
4.3.1 Características	27
4.4 Proceso de sinterización	28
4.4.1 Etapa inicial	30
4.4.2 Etapa intermedia	30
4.4.3 Etapa final	30
4.5 Ensayos de flexión a tres puntos	31

4.5.1 Características	32
4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34
4.6.1 Características generales de la técnica	35
4.6.2 Funcionamiento	36
4.6.4 Aplicaciones	38
4.7 Reología	39
4.6.1 Aplicaciones	40
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
5.1 Caracterización de los materiales empleados	42
5.1.1 Sílice	42
5.1.2 Silicasol	45
5.1.3 Fibras	45
5.2 Proceso de fabricación del material compuesto	47
5.2.1 Preparación de las suspensiones	48
5.2.2 Fabricación del material compuesto	51
5.3 Caracterización de materiales compuestos	52
5.3.1 Comparativa con trabajos previos	52
5.3.1.1 Efecto sobre la densidad	53
5.3.1.2 Efecto sobre la resistencia a la flexión	53
5.3.1.3 Efecto sobre de la porosidad	55
5.3.1.4 Efecto sobre el volumen de sílice y fibras	56
5.3.2 Efecto del tratamiento térmico	59
5.3.2.1 Efecto sobre la densidad	59
5.3.2.2 Efecto sobre la resistencia a flexión	60
5.3.3 Efecto del contenido en sólido	60
5.3.3.4 Efecto sobre la densidad	61
5.3.3.5 Efecto sobre la resistencia a la flexión	61
5.3.3.6 Efecto sobre de la porosidad	64
5.3.3.7 Efecto sobre el volumen de sílice y fibras	65
5.3.3.8 Análisis de la microestructura	67
5.3.4 Efecto del espesor	68
5.3.5 Efecto de las infiltraciones	68
5.3.5 .1 Efecto sobre la densidad	70
5.3.5 .2 Efecto sobre la resistencia a flexión	71
5.3.5 .3 Efecto sobre de la porosidad	71
6. CONCLUSIONES	73
7. BIBLIOGRAFÍA	74

1. Resumen

El objetivo del presente Proyecto Fin de Carrera es mejorar las propiedades mecánicas, que hasta en este momento se habían logrado, en materiales compuestos de matriz y refuerzos de fibras de sílice.

El método seguido en la fabricación del material compuesto es el de infiltración de fibras con suspensión. Éste consiste en la impregnación de las fibras con una suspensión constituida por sílice micrométrica dispersa en un coloide acuoso de nanopartículas de sílice, denominado silicasol. Las sucesivas mantas impregnadas se laminan, compactan y consolidan bajo presión a temperatura controlada. Finalmente, el material se somete a tratamientos térmicos de sinterización para la mejora de sus propiedades.

En este proyecto se han estudiado los efectos de parámetros de procesamiento tales como la concentración total de sílice en la suspensión de partida, la cantidad de refuerzo en forma de fibras y tratamientos térmicos de sinterización sobre las propiedades finales del material compuesto. Las muestras procesadas se han caracterizado en cuanto a resistencia a flexión, densidad, porosidad, fracción en volumen de sílice y fibras.

Estudios previos han demostrado que la presencia de nanopartículas de sílice juega un papel fundamental tanto en las propiedades de las suspensiones de partida como en las del material compuesto final. Para llegar a esos resultados se utilizó silicasol con un contenido en peso de nanopartículas de sílice del 30% y se logró alcanzar una resistencia a la flexión máxima de 11 MPa. En este proyecto se han fabricado materiales compuestos reforzados con fibras de sílice utilizando suspensiones de sílice micrométrica dispersa también en silicasol, pero con un contenido en peso de nanopartículas de sílice del 40%. Como consecuencia del aumento del contenido de nanopartículas y del contenido en sólido se han logrado materiales compuestos con una resistencia a la flexión de 18 MPa. Las mejores propiedades se han logrado para composites procesados a partir de suspensiones del 45 vol. % de sílice dispersa en silicasol del 40 wt.% impregnando dos capas de fibras SB-2000 con un espesor final de 5,5 mm y tras un tratamiento de sinterización a 900 °C durante 6 horas.

2. Introducción

La definición de cerámica según la American Society for Testing and Materials (ASTM) es la siguiente: un material con cuerpo esmaltado o sin esmaltar de estructura cristalina o parcialmente cristalina, o de vidrio, producido a partir de sustancias esencialmente inorgánicas no metálicas, o formado por una masa fundida que solidifica al enfriarse o formado simultáneamente o posteriormente al calentamiento.[1].

La palabra cerámica deriva del griego *“κεραμικός”* cuyo significado literal es sustancia quemada, ya que son materiales no metálicos formados por la acción de calor. Hasta mediados del siglo XX los materiales cerámicos más comunes eran la arcilla, ladrillos, tejas, cementos y cristales. [2]

En los últimos años se han hecho grandes avances en el desarrollo de cerámicas avanzadas que generalmente poseen baja densidad, alta resistencia, alto módulo de elasticidad, alta dureza, funcionalidad a alta temperatura y excelente resistencia química y medioambiental. El desarrollo de estos materiales ha sido necesario para mejorar las propiedades de otros materiales como por ejemplo los metales que han alcanzado su límite de trabajo a ciertas temperaturas. Sin embargo, las cerámicas son frágiles y presentan fallos por lo cual se limita su uso como materiales estructurales. Para ello se desarrollaron los materiales compuestos cerámicos donde la matriz cerámica se refuerza de diversos modos, como por ejemplo, refuerzos con partículas y con fibras, que es el método que se utiliza en este proyecto. [3]

El concepto convencional de cerámicas reforzadas con fibra se basa en una interfaz débil entre la fibra y la matriz. La función principal de la matriz es mantener las fibras unidas, ya que cuando está repleta de grietas con el límite de carga de la cerámica sobrepasado, las fibras todavía mantienen la estructura unida. Las fibras fallan una vez que la grieta ha avanzado tanto en la matriz que solo las fibras soportan las fuerzas, entonces se llega al punto de carga en que fallan.

Hay dos clases de materiales cerámicos reforzados con fibras, los compuestos óxido-óxido y los no-óxido. Los primeros, entre los que se incluyen los compuestos cerámicos basados en matriz y fibras cerámicas, presentan grandes ventajas con

respecto a los no óxidos que presentan baja resistencia a la oxidación, se estropean en ambientes químicamente agresivos o ricos en vapor de agua con lo que las técnicas de fabricación son especialmente caras.

Los desarrollos más importantes sobre materiales cerámicos reforzados con fibras de tipo óxido-óxido están llevados a cabo por COI Ceramics(USA), DLR Colonia-WHIPOX (Alemania) y Fraunhofer ISC (Alemania) en colaboración con W.E.C Pritzkow (Alemania), la universidad de Bayreuth (Alemania) y UCSB (EEUU) . Sobre estos avances en la investigación de materiales cerámicos se desarrollaron tres métodos de fabricación de uso mundial como son el COI Ceramics, DLR Colonia y el Pritzkow Specialkeramik. [4]

El método COI Ceramics se basa en una tecnología de preimpregnación con tratamiento en autoclave, como la que se utiliza en la fabricación de plásticos reforzados con fibra. La matriz se fabrica de un sol acuoso y rellena de polvos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Esta matriz se aplica a la fibra 3M™ Nextel™ 312, 610 o 720 en un proceso de impregnación. Luego el material compuesto impregnado se lamina en el número requerido de capas en un molde. La pieza fabricada se envasa en una bolsa en la que se hace el vacío. Posteriormente en un proceso con autoclave, el componente se endurece con presión y temperatura. A continuación, la pieza se puede desmoldar y cocer independiente. Se utilizan herramientas de diamante para los acabados finales una vez terminado el proceso.

El proceso desarrollado en el DLR (Centro Aeroespacial Alemán) de Colonia se describe como un proceso de devanado. La matriz se compone de precursores de óxido cerámico a partir del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. En el proceso de devanado continuo, primero la fibra 3M™ Nextel™ 312, 610 o 720 se reduce en un horno de tubo y luego se infiltra en un baño de suspensión. La infiltración es seguida por un pre-secado, después cuando todavía está húmeda se enrolla alrededor de un núcleo para que tome una forma definida. Posteriormente se seca aunque también puede ser retirada del núcleo cuando todavía está húmeda para ser laminada en forma de moldes para fabricar componentes complejos. Después del secado, las piezas se desmoldan y hornean independientemente. Las piezas pueden recibir su contorno final igual que en el otro proceso de fabricación.

Finalmente, el proceso aplicado por W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik se describe como un recubrimiento por cizalla. El material es fabricado con espesores típicos de 0,3-5mm. El mínimo espesor posible depende del grosor de las fibras. Las matrices son suspensiones acuosas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ o suspensiones basadas en soles orgánicos ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ /mullita/8YSZ) desarrolladas por Fraunhofer y polvos de relleno ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$). Las fibras son 3MTM NextelTM 610, Nitivy o sílice se infiltran por cizalla. Dependiendo de la complejidad del compuesto El tejido compuesto por 3MTM NextelTM 610, Nitivy o sílice se infiltra por cizalla. Las capas necesarias de fibra infiltrada se laminan en uno o múltiples moldes y se secan dependiendo de la complejidad del compuesto.

El tejido infiltrado se puede enrollar en forma de tubos o en formas simétricas rotacionales. Las estructuras secas se hornean independientemente a una temperatura de entre 1000 y 1300 °C. El proceso de cocción es seguido por la infiltración con soles acuosos u orgánicos, que mejoran aún más la resistencia de los componentes. Cada infiltración es seguida por un proceso de cocción. Los componentes cocidos se terminan con herramientas de diamante igual que en los casos anteriores para lograr el contorno deseado.

3. Materiales empleados

3.1 Sílice

La sílice es un compuesto de silicio con el oxígeno, más concretamente el óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio (SiO_2). Es conocido desde la antigüedad ya que es el conocido sílex o pedernal así como un componente de la arena. [5]

En la naturaleza aparece de cuatro maneras posibles, una amorfa que es la que se emplea en este proyecto y tres cristalinas que son el cuarzo, la tridimita y cristobalita como se puede ver en la figura (1) respectivamente.



Figura 1: *Cuarzo, tridimita y cristobalita.*

La unidad básica de la sílice son tetraedros donde cada átomo de silicio se une a cuatro átomos de oxígeno situados en los vértices presenta carácter covalente.

En la figura (2) se puede ver las estructuras de la sílice cristalina y la amorfa respectivamente:

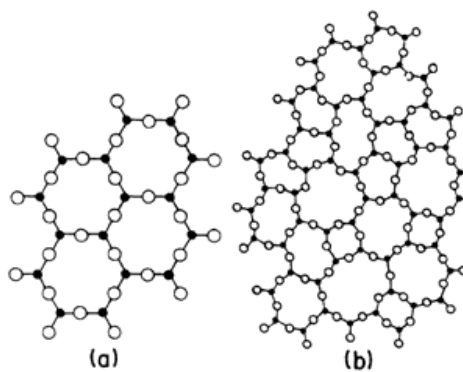


Figura 2: *estructuras de la sílice cristalina y amorfa.*

La sílice es un material ampliamente utilizado en muchos sectores industriales, entre sus aplicaciones destaca la fabricación de vidrio y cerámica, en el sector de la construcción donde un 95% de la producción de sílice se emplea para la fabricación de cemento, en la industria electrónica, en la fabricación de aparatos ópticos, además es el componente mayoritario de la tierra de diatomeas y también es muy utilizado como desecante en la forma de gel de sílice.

El dióxido de silicio se obtiene por extracción y purificación del cuarzo que representa más del 10% de la corteza de la Tierra. El silicio propiamente dicho es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre por detrás del oxígeno con un 27,7% en peso. [6]

En la tabla (1) se muestran las propiedades físico-químicas de la sílice

Propiedades físicas	
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Transparente
Densidad	2634 kg/m ³
Masa molar	60,0843 g/mol
Punto de fusión	1986 K (1713 °C)
Punto de ebullición	2503 K (2230 °C)
Estructura cristalina	Cuarzo, cristobalita o tridimita
Propiedades químicas	
Solubilidad en agua	0,012 g en 100 g de agua
ΔfH^0_{gas}	-305,43 kJ/mol
$\Delta fH^0_{\text{líquido}}$	-899,86 kJ/mol
$\Delta fH^0_{\text{sólido}}$	-910,86 kJ/mol
$S^0_{\text{gas, 1 bar}}$	228,98 J·mol ⁻¹ ·K

Tabla 1: *propiedades físico-químicas de la sílice*

3.2 Silicasol

El silicasol también conocido como hidrosol de sílice, es una solución coloidal de alta hidratación molecular de partículas de sílice dispersas en agua. Es una sustancia insípida, inodora y no tóxica.

Debido a su pequeño tamaño de partícula que oscila entre 10 y 20 nanómetros, su área específica de superficie es muy elevada. Al ser las partículas de silicasol transparentes no afectan al color de los objetos.

Es un gran dispersante debido a su baja viscosidad que permite una gran penetración cuando se mezcla con otros materiales.

Cuando la humedad contenida en el hidrosol se evapora, las partículas coloidales quedan adheridas firmemente a la superficie y concavidades por lo que produce un excelente adhesivo. [7]

Tiene los siguientes usos:

- Se utiliza como agente de vínculo para materiales refractarios por su resistencia a altas temperaturas (1.500 a 1.600 C°).

- En la elaboración de materiales aislantes en paredes exteriores como protección ante condiciones adversas, resistencia al polvo y al fuego.

- Como agente de apresto en la industria textil, en combinación con agentes oleos sirve para tratar la lana y mejora las propiedades del hilado.

- En la industria del papel puede ser utilizado como anti-adhesivo en el papel celofán, en el pre-tratamiento del papel fotográfico y como antideslizante para sacos de cemento.

- En fundición se utiliza para moldes de precisión, mejorando el pulimento y las condiciones de funcionamiento con un coste reducido.

- Como componente de tratamiento en la producción de placas de silicio.

- También como componente dispersante o deslizante (ceras para el suelo).

3.3 Fibras

La función de las fibras es mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto, el principal aporte de este refuerzo sobre el material de estudio es la modificación del comportamiento a fractura, confiriendo al material un comportamiento pseudoplástico.

Existen muchos tipos distintos de fibras que se clasifican de acuerdo a su conformación, disposición, orientación de los materiales compuestos y por su composición química. Se van a clasificar en cuanto a su composición.

Los principales tipos de fibras utilizados como refuerzo son los siguientes:

3.3.1 Fibras de vidrio

Se fabrican a partir de la sílice, y la manera de fabricar los filamentos es fundir un lote de materia prima a altas temperaturas que posteriormente es hilada y unida a otros cientos o miles de filamentos iguales para fabricar el hilo final según grosor y densidad lineal y suelen presentar las siguientes propiedades generales:

- Gran resistencia a tracción
- Duras
- Resistentes al ataque químico
- Flexibles

Se distinguen varios tipos en cuestión de las propiedades deseadas [9]:

-E: Es vidrio de aluminio-borosilicato con un contenido de álcalis menor del 1%. Este tipo de fibra posee buenas propiedades dieléctricas, además de sus excelentes propiedades frente al fuego.

Tienen una aplicación general siendo muy importantes en los siguientes campos:

- Construcción como tejidos para decoración en locales y como aislante.

- Automoción: componentes de vehículos.
- Deporte: material de fabricación de esquís, canoas, pértigas.
- Usos industriales: materiales compuestos y componentes para ordenadores.



Figura 3: *Fibra de vidrio E*

-AR: es una fibra de vidrio de alto contenido en zirconio, posee muy buena resistencia a compuestos alcalinos, presenta un peso específico de $2,68-2,7\text{g/cm}^3$.

Tiene muy alta resistencia a los disolventes, a los rayos ultravioletas, a microorganismos y a permanecer a la intemperie.

Se utiliza en la industria como fibra de refuerzo en morteros a base de cemento, así como sustituye al amianto en tejados, fachadas y recubrimientos.

-C: es una fibra inorgánica compuesta de un 60-72% SiO_2 , 9-17% CaO , MgO y 0.5-7% B_2O_3 . Presenta una alta resistencia química por lo que tiene aplicaciones en esas circunstancias especiales. Su peso específico es de $2,5\text{ g/cm}^3$.

Se utiliza dónde se necesite una alta resistencia química como torres de refrigeración, depósitos de agua, material de techos, tuberías y barcos.

-D: es un tipo de fibra inorgánica compuesta de un 73-74% SiO_2 , y 22-23% B_2O_3 . Tiene muy buenas propiedades dieléctricas y excelentes propiedades frente al fuego, su peso específico es de $2,14\text{ g/cm}^3$.

Se utiliza para fabricar materiales compuestos permeables a las ondas electromagnéticas, para radares y circuitos impresos.

-R: es una fibra compuesta de un 60% SiO_2 , 25% Al_2O_3 , 9% CaO y 6% MgO . Tiene buenas propiedades mecánicas y resistencia a la humedad, temperatura y fatiga con un peso específico de $2,53\text{g/cm}^3$.

Su principal uso industrial es como refuerzo en palas de aviones y helicópteros, otros componentes aeronáuticos y balística en general (misiles, lanzamisiles, cisternas de cohetes).

3.3.2 Fibras de carbono

Son fibras sintéticas fabricadas normalmente a partir de poliacrilonitrilo constituidas por filamentos de $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro y compuesto principalmente por carbono. Cada fibra es fruto de la unión de muchos miles de filamentos de carbono trenzados. Su estructura atómica es similar a la del grafito lo que le confiere sus propiedades con la diferencia de que el grafito presenta una estructura cristalina regular mientras que las fibras de carbono presentan estructura amorfa.

Las fibras orgánicas precursoras, es decir, la materia prima para la fibra de carbono, por lo general es una fibra polimérica textil especial que puede ser carbonizada sin fundir, comúnmente rayón, poliacrilonitrilo o una resina derivada del petróleo.[10]



Figura 4: *Tela de fibra de carbono*

Las fibras de carbono tienen las siguientes propiedades:

- Propiedades mecánicas similares al acero.
- Ligeras como la madera o el plástico.

- Mayor resistencia al impacto que el acero.
- Alta resistencia y rigidez.
- Baja densidad en comparación con el acero.
- Elevado coste.
- Gran resistencia a agentes externos.
- Elevada capacidad de aislamiento térmico.

Sus principales aplicaciones son las siguientes [8]:

- Fabricación de materiales compuestos con aproximadamente un 75% con polímeros termoestables siendo habitualmente resina epoxi aunque también puede ser poliéster o viniléster.
- Artículos deportivos
- Industria aeronáutica y aeroespacial.
- Industria automovilística.
- Construcción.

Se distinguen los siguientes tipos [11]:

- Módulo muy alto (500 GPa)
- Módulo alto (400 GPa)
- Módulo intermedio (300 GPa)
- De alta resistencia (200 GPa)

3.3.3 Fibras cerámicas

Las que se utilizan en este proyecto son de sílice pero también las hay de carburo de silicio y nitruro de silicio. Presentan las siguientes características generales [12]:

- Flexibles
- Bajo alargamiento
- Excelente estabilidad térmica a altas temperaturas, buena resistencia a la desvitrificación.

-Excelente resistencia a los ataques químicos, con excepción a los ácidos fosfórico, fluorhídrico y bases fuertes. Mojadas con agua o aceite, recuperan sus propiedades térmicas una vez secas.

-Alta resistencia mecánica y al desgarre en frío o en caliente después de ser sometidas a temperatura.

-Baja contracción a temperaturas elevadas.

-Resistencia al choque térmico.

-Masa térmica muy baja. Las mantas almacenan un 95% menos de calor que los ladrillos densos y un 75% menos que los ladrillos refractarios aislante.

Tienen los siguientes usos:

-Material para hornos industriales.

-Aislamiento de piezas de fundición.

-Aislamiento acústico a altas temperaturas.

-Protección contra incendios.

3.3.4 Fibras orgánicas

Se obtienen a partir de polímeros, la más utilizada es el Kevlar o poliparafenileno tereftlamida, es una poliamida sintetizada.

En la figura (5) se muestra el esquema de la síntesis de Kevlar a partir de para-fenilendiamina y cloruro de tereftaloílo es el siguiente [13]:

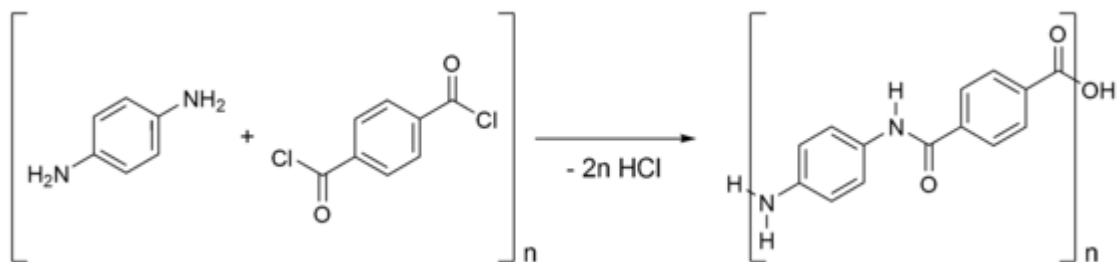


Figura 5: *esquema de la síntesis del Kevlar.*

Se consideran dos tipos de fibras kevlar, la 29 y la 49:

-**Kevlar 29:** es la fibra fabricada tal y como se obtiene, se usa como refuerzo por sus buenas propiedades mecánicas. Se utiliza en cables, ropa de protección y chalecos antibalas.

-**Kevlar 49:** es el que se emplea cuando las fibras se embeben en una resina para formar un composite. Reciben un tratamiento para mejorar la unión con la resina y se suele emplear en la industria aeronáutica, aviones y satélites de comunicaciones así como protección en deportes de riesgo.

Presentan las siguientes propiedades generales:

-Excepcional rigidez, el kevlar 29 tiene un valor de 80GPa de módulo de elasticidad mientras que el kevlar 49 lo tiene de 120GPa.

-Excepcional resistencia a la tracción, mucho mayor que la del acero, que se debe a la orientación de sus cadenas moleculares que están en dirección del eje de la fibra así como a los puentes de hidrógeno presentes entre las cadenas entre los grupos amida.

-Mayor tenacidad y absorción de energía que el acero antes de romperse.

-Mejor elongación a rotura que el acero.

-Descomposición a altas temperaturas manteniendo parte de sus propiedades mecánicas.

-Baja conductividad eléctrica.

-Baja contracción termal.

-Dureza alta.

-Excelente estabilidad.

-Excelente resistencia química.

-Resistencia al corte.

-Excelente resistencia al impacto.

-Baja densidad.

3.3.5 Fibras de boro

Se obtienen a partir de la deposición de una capa de boro sobre un fino hilo de wolframio. Tienen aplicaciones en el sector militar y aeronáutico. Presentan una gran densidad, excelente resistencia y alto módulo de elasticidad. [14]

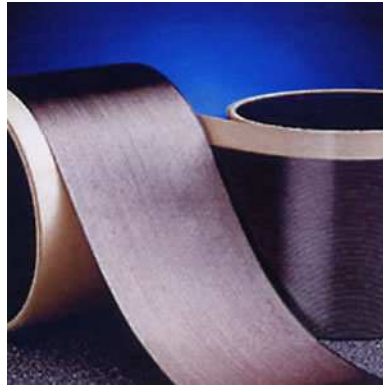


Figura 6: *fibras de boro*

3.3.6 Fibras metálicas

Las más utilizadas son las de aluminio, acero y titanio. Se suelen utilizar con matrices metálicas y presentan la desventaja de ser muy densas y caras. Se obtienen mediante laminado trefilado o proyección del líquido. [14]

Hay varios tipos:

- Hierro y aleaciones, presentan alta resistencia y módulo elástico.
- Acero inoxidable, titanio, tantalio y níquel son resistentes a la corrosión. Ver figura (7).
- Níquel y cobalto, presentan resistencia química y mecánica a altas temperaturas.
- Cobre y aleaciones, presentan alta conductividad eléctrica y térmica. Ver figura (8).
- Aluminio y aleaciones, presentan baja densidad y alta conductividad eléctrica y térmica.
- Plata y oro, no se corroen y presentan alta conductividad eléctrica y térmica.



Figura 7: *fibras de acero*

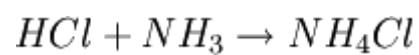


Figura 8: *fibras de cobre*

3.4 Cloruro de amonio

El cloruro de amonio, también llamado clorhidrato amónico o cloruro amónico, es una sal de amonio con fórmula química NH_4Cl . En la naturaleza se presenta en forma de mineral, conocido como sal amoniacal.

Se produce a partir de ácido clorhídrico y de amoníaco según la siguiente reacción:



Se encuentra habitualmente en forma de polvo blanco o incoloro, es higroscópico e inodoro. Se disocia parcialmente en agua, debido a su solubilidad, formando un ácido débil y se debe mantener en un lugar fresco y seco, alejado de sustancias con nitrato de amonio y clorato de potasio ya que puede reaccionar violentamente con ellas. [15]

Tiene diversas aplicaciones entre las que se encuentran las siguientes:

- Farmacológica: como diurético, acidificante y expectorante.
- Procesos de galvanizado y estañado de zinc.
- Fabricación de pilas.
- Fundente en soldaduras.
- Elimina el óxido en metales.
- Industria textil.
- Alfarería.

En la tabla (2) se muestran las propiedades físicas del cloruro de amonio

Propiedades físicas	
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Blanco
Densidad	1527 kg/m ³
Masa molar	53,49 g/mol
Punto de fusión	611K (338 °C)

Tabla 2: *propiedades físicas del cloruro de amonio*

3.5 Duramax D.3005

Es un polielectrolito comercial procedente de una sal amónica del ácido poliacrílico. Se utiliza para dispersar una gran variedad de polvos cerámicos en agua. Su bajo peso molecular no sólo lo hace efectivo a bajos niveles de uso, sino que también elimina cambios de viscosidad debidos a la adsorción del dispersante. [16]

En la tabla (3) se puede observar las propiedades del polielectrolito.

Propiedades	
Apariencia	Líquido amarillo claro
Contenido total en sólido	35%
Peso molecular	2400 g/mol
Densidad a 23 °C	1.16 g/cm ³
Viscosidad	<100cp
pH	6,0-7,0
Forma iónica	Sal de amonio

Tabla 3: *propiedades del Duramax D.3005*

3.6 Amoníaco

El amoníaco cuya fórmula química es NH₃, es un compuesto químico que a temperatura ambiente es gaseoso, consiste en un átomo de nitrógeno y tres átomos de hidrógeno. Es ampliamente utilizado en la industria química y como refrigerante. Presenta alta solubilidad en agua y se evapora rápidamente, además corrosivo y tóxico.

Se produce industrialmente por el método Haber-Bosch cuyo proceso consiste en la reacción directa entre el dinitrógeno y dihidrógeno gaseosos.



$$25^\circ\text{C} \quad K = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \quad 850^\circ\text{C} \quad K = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

Sus principales aplicaciones son las siguientes:

- Fertilizantes en la industria agraria.
- Industria textil.
- Fabricación de explosivos.
- Producción de pulpa y papel.
- Productos de limpieza.
- Refrigerantes.
- Plásticos.

En la tabla (4) se observan las propiedades físicas y químicas del amoníaco.

Propiedades físicas	
Estado de agregación	Gas
Apariencia	Incoloro, olor penetrante y desagradable
Densidad	0.73 kg/m ³ ; 0,00073 g/cm ³
Masa molar	17,03 g/mol
Punto de fusión	195,42 K (-78 °C)
Punto de ebullición	239,81 K (-33 °C)
Punto de descomposición	773 K (500 °C)
Temperatura crítica	405,5 K (132 °C)
Presión crítica	111,52 atm
Índice de refracción	1,355
Propiedades químicas	
Acidez	9,24 pK _a
Solubilidad en agua	89,9 g/100 ml (0 °C)
Momento dipolar	1,42 D
Acidez	9,24 pK _a

Tabla 4: *propiedades del amoníaco*

3.7 Mylar

Es una marca registrada propiedad de DuPont Teijin Films para referirse a un tipo de lámina de plástico de tereftalato de polietileno (PET). Este polímero se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el etilenglicol y el ácido tereftálico y pertenece al grupo de los poliésteres.

Este material tiene una cantidad de posibilidades de uso inabarcable pero entre los más usados son el embalaje, la impresión, el troquelado, la electrónica, como capa protectora que es la utilidad que se le ha dado en este proyecto evitando el contacto de las muestras con el molde de acero y por ende evitando su contaminación y otras aplicaciones industriales. [17]



Figura 9: *rollos de Mylar*

4. Técnicas empleadas

4.1 Molino planetario de bolas

Los molinos planetarios de bolas como el que se ha usado está representado en la figura (10) se usan para las aplicaciones en las que se deben obtener granulometrías más finas como por ejemplo en óxidos metálicos, polímeros, aleaciones, cerámica, vidrio, etc. [18]

Además de realizar de realizar procesos clásicos de trituración y mezcla cuentan técnicamente con todos los requisitos para la molienda coloidal y con el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas. Estos molinos planetarios de bolas presentan una energía de trituración muy alta debido a su fuerza centrífuga extremadamente alta lo cual se traduce en tiempos menores de molienda.



Figura 10: *molino planetario de bolas*

Los tarros de molienda (figura 11) se colocan de forma excéntrica sobre la rueda principal que gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:-2. Las bolas dentro del tarro de molienda son afectadas por un efecto Coriolis que se produce por el movimiento giratorio distinto de éstos respecto a la rueda principal. Esta fuerza combinada de las fuerzas de choque y fricción se debe a la diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes lo que libera una gran cantidad de energía dinámica y por ende esta gran interacción entre dichas fuerzas es la

responsable de la alta capacidad de trituración de este tipo de molinos planetarios de bolas.



Figura 11: *tarros de molienda y bolas*

En este proyecto se ha utilizado un molino de bolas PM 100 (Retch) y un tarro y bolas de óxido de zirconio aunque hay de muchos más tipos como de acero o de carburo de wolframio.

Al tener un solo puesto de molienda es necesario un contrapeso para que balancee al recipiente. En el molino utilizado el contrapeso se puede deslizar radialmente hacia afuera siguiendo un riel de guía inclinado, de esta manera se puede adecuar el centro de gravedad a diferentes pesos y tamaños de tarros de molienda y así evitar problemas graves en el funcionamiento del aparato.

Las vibraciones mínimas que se producen en el molino se compensan con las patas de libre de movimiento lateral (Free-Force Compensation Sockets). Esto se basa en el principio de D'Alembert y con esta tecnología se permiten unos mínimos movimientos circulares en la carcasa del aparato, con lo que se compensa automáticamente la masa.

Así se garantiza una operación de molienda silenciosa y segura incluso con altas fuerzas de trituración dentro del tarro de molienda ya que se compensan las vibraciones producidas.

4.1.1 Ventajas

Las ventajas de este tipo de molinos son las siguientes:

- Pueden hacer moliendas tanto en húmedo como en seco.
- Pueden presentar un sistema de medición de temperatura y presión.
- Pueden medir el rendimiento energético.
- Una trituración potente y rápida hasta rangos submicrónicos.
- Pueden utilizar para una amplia selección de materiales lo que permite preparar muestra para cualquier tipo de análisis.
- Pueden realizar operaciones prolongadas para ensayos de larga duración.
- Mecanismo de seguridad que permite una operación segura.
- Estabilidad del molino asegurada gracias a su tecnología FFCS (Free-Force Compensation Sockets).
- Sensor de desequilibrio lo que permite una operación autónoma sin vigilancia.
- Se puede regular la velocidad y la energía, para poder reproducir moliendas.
- Pantalla de configuración de parámetros.
- Cámara de molienda con ventilación automática.
- Programación automática de inicio.
- Memoria no volátil del tiempo restante de molienda, y memoria para 10 rutinas SOP.

4.1.2 Características del PM 100

Las características principales de este molino se pueden ver en la tabla (5).

Usos	Pulverización, mezcla, homogeneización, molienda coloidal y aleación mecánica
Sectores de aplicación	Agricultura, biología, geología, metalurgia, electrónica, construcción, medicina , medio ambiente, química
Material usado	Blando, duro, frágil, fibroso - seco o húmedo
Granulometría inicial	< 10 mm
Granulometría final	<1 micra, para molienda coloidal < 0,1 micras
Carga y cantidad de material	Máx. 1 x 220 ml, máx. 2 x 20 ml con tarros apilados
Relación de velocidad	1 : -2
Velocidad máxima giro	100 - 650 min ⁻¹ (rpm)
Fuerza G	33.3 g
Tipos de tarros de molienda	"Comfort", tapa con válvula especial opcional y dispositivo con cierre de seguridad
Material de los útiles de molienda	Acero templado, acero inoxidable, carburo de tungsteno, ágata, corindón sinterizado y óxido de circonio

Tabla 5: *características principales del molino planetario de bolas PM 100*

4.2 Ultrasonidos

Los ultrasonidos son aquellas ondas sonoras con frecuencia superior al margen de audición humano que aproximadamente es de 20 kHz. Las longitudes de onda suelen variar entre las del orden de centímetros para frecuencias bajas hasta el de micras para las frecuencias altas mientras que en la práctica se pueden utilizar hasta frecuencias de gigahercios. [19]

La forma de generar ultrasonidos es sencilla teóricamente, los generadores o transductores constan de un transformador que en contacto con el medio genera una señal ya sea eléctrica, mecánica o magnética en una onda ultrasónica. Mientras que la señal eléctrica, mecánica o magnética la proporciona un dispositivo secundario.

Estas ondas producidas hacen vibrar el medio como una onda sonora, y los generadores de ultrasonidos se fabricarán con el objetivo de conseguir radiar la máxima potencia acústica posible.

Para transmitir las ondas hay que tener en cuenta la gran importancia del medio que hace variar la velocidad de propagación debido a la impedancia típica de cada uno. Es necesario evitar la transmisión por el aire ya que se anula la propagación ultrasónica debido a la alta atenuación de este medio.

Hay unas ondas longitudinales o de dilatación que varían el volumen del material a través del cual se propagan, y otro tipo de ondas denominadas de distorsión y que son transversales que no provocan variaciones en el volumen del medio propagante. La unión de las dos se llama ondas de superficie ya que viajan una distancia mínima en la superficie del medio propagante

4.2.1 Aplicaciones

Los ultrasonidos presentan múltiples aplicaciones de gran importancia, entre las que se destacan las siguientes:

- Sondeo y guiado: acústica submarina, navegación de submarinos, detección de bancos de peces y el sónar.

- Medicina y biología: diagnóstico de enfermedades y aplicación general de la ecografía.

- Tratamiento de productos alimenticios: investigación sobre la destrucción de microorganismos peligrosos por medio de los ultrasonidos, purificación de agua mediante la limpieza de filtros gracias al fenómeno de cavitación.

-Aplicación química: su función es la de activar compuestos para acelerar reacciones a modo de catalizador sobre todo en los procesos de fabricación de materiales organometálicos.

-Aplicación técnica: detectores de defectos en piezas metálicas, medidores de espesor, apertura de puertas

-Limpieza: se utiliza los ultrasonidos generalmente de 15-400 kHz y una solución de limpieza con el fin de limpiar objetos delicados. Es una técnica ampliamente utilizada durante este proyecto y también se emplea en la limpieza de lentes, piezas ópticas, monedas, relojes, piezas industriales, equipos electrónicos y quirúrgicos.

En este proyecto se han utilizado con la finalidad de homogeneización. Se trata de un proceso mecánico que permite la separación de partículas minimizando la formación de aglomerados para que las partículas tengan una distribución de tamaño uniforme. Esto se hace para mejorar la homogeneidad y estabilidad de las suspensiones.

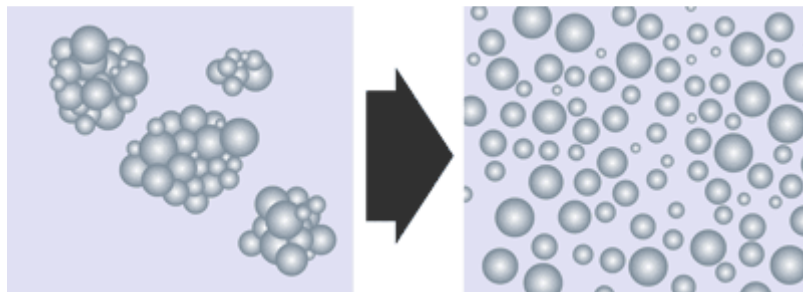


Figura 12: *homogenización mediante ultrasonidos*

Estas partículas o fase dispersa pueden ser líquidos o sólidos, y la reducción del diámetro medio aumenta el número de partículas individuales como se puede ver en la figura (12) lo que conduce a una menor distancia entre las partículas y aumenta su superficie media. La distancia media entre partículas y su área superficial puede influir en la reología de un líquido.

Si hay una diferencia específica de gravedad entre las partículas y el líquido, la estabilidad de la dispersión puede ser influida por la homogeneidad de la mezcla. Si el tamaño de la mayoría de partículas es similar se reduce la tendencia a aglomerarse durante el asentamiento por que las partículas del mismo o similar tamaño tienen velocidades similares de asentamiento.

Este mecanismo funciona correctamente para partículas pequeñas y suaves mientras que tiene sus limitaciones para dispersiones de materiales duros y abrasivos como pigmentos o materiales fibrosos. El material abrasivo va pasando el orificio de la válvula y las bombas y eso provoca desgaste reduciendo el tiempo de vida y eficiencia tanto de la bomba como de la válvula. Esto es debido a la alta velocidad que desarrolla el líquido y los orificios pequeños que presentan las válvulas utilizadas.

Estos aparatos homogeneizadores ultrasónicos cuyo principio de funcionamiento se basa en la cavitación son muy eficaces para la reducción de partículas duras y blandas. Los ultrasonidos se propagan a través del líquido causando ciclos alternos de alta y baja presión de aproximadamente 2000 ciclos/s. Durante el ciclo de baja presión se crean pequeñas burbujas y durante el ciclo de alta presión las burbujas alcanzan cierto tamaño y colapsan violentamente provocando corrientes y turbulencias que rompen los aglomerados de partículas y provocan colisiones entre partículas individuales. [20]

Una ventaja importante de este aparato es el bajo número de piezas mojadas y móviles lo cual reduce el desgaste por fricción y el tiempo empleado para su limpieza. Las únicas dos piezas que se mojan son la sonda y la célula de flujo. Ambas con geometría simple y sin resquicios u orificios que dificulten la limpieza.

La suspensión fabricada se ha homogeneizado durante tres minutos con una amplitud del 70% a 140W y un ciclo de 0.5 segundos con lo que se lograba una buena dispersión de las partículas en la suspensión.



Figura 13: *Hielscher UPS 2000S*

4.3 Prensa

La prensa utilizada ha sido el modelo KSC-15 serie 51050 de la empresa Mega y permite aplicar un peso de 15 toneladas (ver figura 14). El uso de esta prensa ha sido el de compactar el molde para lograr el espesor deseado en los materiales compuestos[21].

4.3.1 Características

- Cabezal desplazable.
- Husillo para aproximación.
- Accionamiento neumático y manual en aproximación y en carga.
- Posibilidad de acoplar mandrinos.
- Mesa de trabajo ajustable en distintas alturas.
- Incluyen 2 apoyos en V.
- Manómetro con amortiguación para prolongar su vida útil.

Posicionamiento del manómetro a la altura de la vista para facilitar su lectura.

- Pistón con retorno automático.
- Limitador hidráulico de recorrido.

-Válvula de seguridad contra sobrecargas



Figura 14: prensa KSC-15

4.4 Proceso de sinterización

La sinterización es el proceso de tratamiento térmico de un polvo o compactado cerámico o metálico a una temperatura determinada, inferior a la de fusión de la mezcla. Se realiza este proceso para incrementar la resistencia y fuerza de la pieza resultante debido a la creación de enlaces fuertes entre las partículas. Este se utiliza con frecuencia para fabricar cerámicas de berilio, ferrita, alúmina, sílice y titanatos. Esta transformación evoluciona hacia un estado de máxima compactación reduciendo la porosidad y aumentando la resistencia.

El proceso de sinterizado básicamente consistiría en poner dos partículas en contacto que forman un sistema pero que no se encuentra en equilibrio termodinámico, cuando se somete el sistema a temperatura elevada pero por debajo del punto de fusión o vitrificación del compuesto a sinterizar se produce coalescencia en las partículas por difusión al estado sólido, se formará un puente o cuello entre las dos partículas

uniéndolas lo que reducirá el espacio entre partículas como se ve en la figura (15). Los materiales porosos se someten a tratamiento de sinterización para generar materiales más densos tras la sinterización dependiendo de la compactación y del polvo empleado ya que se producen cambios en la porosidad. Generalmente conforme aumenta la temperatura y el tiempo los poros suelen hacerse esféricos y reducirse en tamaño. [23]

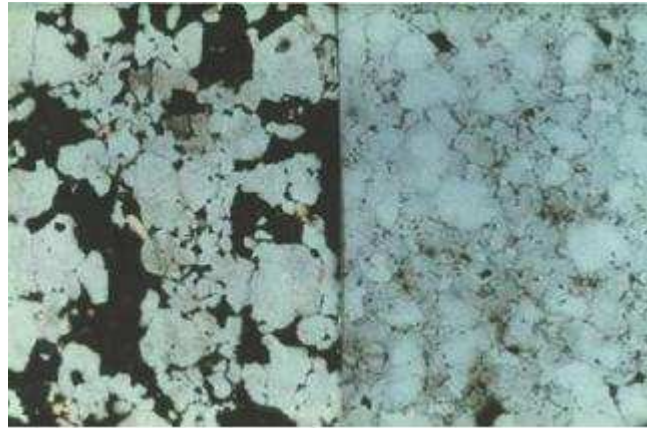


Figura 15 : *pieza sin sinterizar y pieza sinterizada*

La fuerza impulsora de la sinterización es la disminución de la energía superficial que provoca una caída de la energía libre del sistema, lo que provoca la eliminación de las interfases sólido-vapor. Durante la sinterización hay que tener en cuenta las siguientes variables como son: la temperatura, el tiempo de cocción, la atmósfera en la que se produce, la composición del material, método de aleación, el contenido en lubricante y la velocidad de calentamiento y enfriamiento.

Conforme se aumenta la temperatura del proceso generalmente mejoran las propiedades mecánicas con los siguientes efectos:

- La difusión se activa enormemente.
- Se incrementa el crecimiento de cuellos ya que aumenta el movimiento de átomos entre partículas.
- La reducción de la superficie se mejora.
- Mejor densidad de sinterización.
- Mejor homogeneización.
- La porosidad mejora con poros más redondeados y menos huecos.

Hay varios tipos de sinterización, y se distinguen básicamente la sinterización en estado sólido que se divide en transitoria y permanente y la sinterización en estado líquido en la cual se origina un líquido durante el procesamiento.

Se distinguen varias etapas en el proceso de sinterización que básicamente serían una etapa inicial en la cual se forman los cuellos de unión entre partículas, una intermedia donde se produce la densificación y el crecimiento de granos y la etapa final de porosidad más cerrada.

4.4.1 Etapa inicial

- Reordenamiento.
- Formación de cuellos o puentes entre las partículas y su crecimiento.
- Las partículas presentan enlaces entre ellas.
- Formación de los límites de grano.
- La superficie de las partículas se suaviza.
- Redondeo de los poros abiertos interconectados.
- Difusión de dopantes segregados.
- Disminución de la porosidad ($< 12\%$).

4.4.2 Etapa intermedia

- Se produce una contracción de los poros abiertos por intersección con los límites de grano.
- Crecimiento de los cuellos.
- Crecimiento lento de granos.
- Alta densificación, la porosidad decrece significativamente.
- Los poros empiecen a ser esféricos y aislados
- Fase continúa de poros.

4.4.3 Etapa final

- La densidad es aproximadamente del 92 % de la teórica ($> 85\%$ en materiales heterogéneos)
- Intenso crecimiento de granos.
- Fase discontinua de poros la formación es de porosidad cerrada. Se forman poros aislados e interceptan los límites de grano.

- Los poros se contraen a un tamaño limitado o desaparece
- Eliminación de poros en las juntas de grano.
- Los poros mayores que los granos se contraen relativamente lento.
- En general hay movilidad del borde de grano y de poros.

Para realizar el proceso de sinterizado se ha utilizado un horno de la empresa Carbolite en concreto de la serie CWF, que presentan las siguientes características técnicas [24]:

- Máxima temperatura de operación: 1300 °C.
- Rampa de calentamiento rápida, hasta 1000°C en 30 minutos.
- Controlador de temperatura con resolución de un grado y programador digital de hasta 8 rutinas.
- Garantiza un calentamiento uniforme.
- Doble cámara de aislamiento para evitar las pérdidas caloríficas.
- Aislamiento refractario en la cámara y la puerta que garantiza su buen mantenimiento.
- Puerta de apertura vertical con contrapeso.

Estos hornos se utilizan normalmente en los siguientes propósitos:

- En la industria especialmente en el templado, revenido, recocido, normalizado, tratamiento térmico de metales, distensionado térmico.
- Control de calidad de productos y ensayos.
- Tratamiento térmico de herramientas y su mantenimiento.
- Ensayos de materiales y recubrimientos resistentes al fuego.

4.5 Ensayos de flexión a tres puntos

Los ensayos de flexión se utilizan para describir el comportamiento tensión-deformación de cerámicas frágiles ya que combinan las fuerzas de tracción y de compresión. El material es sometido a fuerzas de compresión por la mitad superior mientras que la mitad de abajo es sometido a tracción, también hay una parte intermedia de la probeta que no sufre esfuerzos ni de compresión ni de tracción y se denomina fibra

neutra. Mediante este ensayo se puede determinar el módulo de elasticidad y la resistencia a la flexión, así como el comportamiento a fractura del material.

Para realizar este ensayo se aplica una fuerza vertical y perpendicular en el centro de la probeta que está apoyada en dos puntos en este caso con una separación de tres centímetros como se ve en la figura (16), como está apoyada en dos puntos y se ejerce presión en un tercer punto central se denomina flexión a tres puntos.

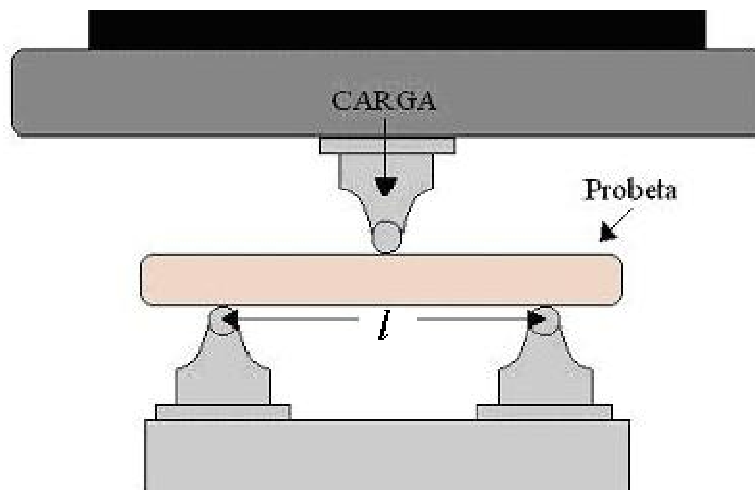


Figura 16: *esquema del ensayo de flexión a tres puntos*

En este proyecto se utiliza la máquina de ensayos INSTRON 5565 (ver figura 17). El equipo está conectado a un ordenador y dispone de un bastidor que baja automáticamente siguiendo el programa introducido flexionando la probeta y registrando la carga que soporta en función de la longitud desplazada. [25]

4.5.1 Características

- Capacidad de carga: 5 kN.
- Velocidad máxima: 1000 mm/min.
- Velocidad mínima: 0,001 mm/min.
- Fuerza máxima a velocidad máxima: 5 kN.
- Velocidad máxima a plena carga: 500 mm/min
- Velocidad de retorno: 600mm/min.

4.5.2 Aplicaciones

- Determinación de las propiedades mecánicas del material.
- Aplicación de esfuerzos de tracción, compresión, flexión, cortadura.
- Aplicación de esfuerzos o deformaciones a una pieza o componente para simular su comportamiento en servicio.

La máquina aplica una fuerza sobre la probeta que provoca una deformación con velocidad constante, de tal forma que midiendo la fuerza ejercida en cada momento se obtienen las curvas de comportamiento mecánico del material, y de estas curvas se obtienen los resultados característicos del ensayo. La fuerza se relaciona con la tensión mediante la ecuación (1).

$$\sigma = \left(\frac{3 \cdot L \cdot F}{2 \cdot W \cdot e^2} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Siendo F la carga aplicada en Newton, L (mm) la distancia entre apoyos, W (mm) el ancho de la pieza y e (mm) el espesor.

Considerando la fuerza máxima que soporta el material se puede determinar la tensión máxima que se conoce como resistencia a flexión del material.



Figura 17: INSTRON 5565

4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscope) utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Presenta gran profundidad de campo lo que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución con las que características espaciales cercanas en la muestra pueden ser examinadas con gran aumento. [26].

Hay dos formas de radiación fundamentales resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos más cercanos a la superficie de la muestra debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han sido reflejados tras interactuar colisionando con los átomos de la muestra. Las intensidades de ambas emisiones varían en función del ángulo que forma el haz incidente sobre la superficie de la muestra. [27]

Este tipo de microscopios (18) pueden estar equipados con diversos detectores como son los detectores de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), detectores de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar análisis e imágenes de elementos en superficies pulidas, así como su distribución.



Figura 18: *microscopio electrónico de barrido*

4.6.1 Características generales de la técnica

Las principales características del SEM son:

- Alta resolución de hasta 100 \AA , que permite examinar partes muy cercanas entre sí, con un gran aumento.
- Profundidad de campo que permite enfocar partes extensas de las muestras y apreciarlas de manera tridimensional
- Preparación simple de muestras ya que normalmente solo requiere que sean conductoras y si no es buena conductora se recubre de una película conductora ya sea metálica o de carbono de manera que se cargue al ser irradiada.

Los microscopios de barrido presentan las siguientes partes generales [28]:

- Una unidad que genere el haz de electrones.
- Filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano.
- Ánodo.

- Columna en vacío.
- Porta muestras.
- Lentes condensadoras que centren y dirijan el rayo de electrones.
- Deflector del haz.
- Lentes objetivo que controlen la cantidad de electrones del haz.
- Detector de electrones para medirlos, colectarlos y producir la imagen.
- Generador de barrido que obliga al haz a barrer la muestra.
- Colector de electrones, los electrones se atraen y se aceleran.
- Escintilador que convierte la energía cinética de los electrones en luz visible.
- Un amplificador adecuado de la señal.
- Un procesador de imágenes y una pantalla.
- Bombas de vacío.

4.6.2 Funcionamiento

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. La señal en el tubo de rayos catódicos presenta un cambio de intensidad debida a las variaciones que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, este tubo de rayos catódicos se desplaza en sincronía con la sonda con lo que hay una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia que se produce en el tubo de rayos catódicos. Esto da lugar a una imagen tridimensional muy ampliada de la muestra, siendo posible aumentos de hasta 200.000 veces dependiendo del microscopio.

Este aumento resulta de la relación entre las dimensiones del área de la muestra barrida y de la imagen final, así por ejemplo si la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 y la sonda ha barrido un área de 1 mm^2 de la muestra, se obtiene un aumento de la muestra de 100 veces. Se pueden alcanzar hasta 200.000 aumentos con estos tipos de microscopio cuyo poder de resolución es determinado por el área mínima que es capaz de escanear la sonda.

Los electrones incidentes normalmente tienen una energía cinética de 10-30 keV donde un eV es la energía asociada con un cambio de 1 voltio en el potencial de un electrón y penetran la muestra aproximadamente a la profundidad de $1 \mu\text{m}$

extendiéndose lateralmente en un mismo orden de distancia. Hay un límite inferior de volumen analizado lo que conlleva un límite también de resolución espacial. No es posible mejorar la resolución por la reducción de energía del electrón, estos deben tener energía suficiente para conseguir una excitación correcta de rayos X por lo que normalmente no se puede hacer.

Los electrones acelerados por altos voltajes se utilizan normalmente para muestras metálicas ya que permiten mejores resoluciones al aprovechar la menor longitud de onda mientras que los electrones acelerados por voltajes menores se utilizan para muestras biológicas u otros tipos de muestras sensibles sin preparación adicional o muestras muy aisladas.

4.6.3 Preparación de muestras

Normalmente las muestras han de cumplir dos condiciones que son estar secas y ser conductoras. Tienen que estar secadas porque sino la baja presión del aparato causará que el agua y otros líquidos se evaporen violentamente alterando la estructura de la muestra por lo que el proceso de secado ha de ser realizado con cuidado para mantener al máximo la estructura original de la muestra, lo que es de vital importancia en muestras biológicas. [29]

Para ello se suelen usar dos métodos:

- Fijación clásica y deshidratación química.
- Crio fijación.

Como ya se ha comentado si la muestra no es conductora es necesario recubrir la con un material conductor para poder observarlo en el microscopio. Hay varias maneras de realizar este recubrimiento como son:

- Bajo vacío: se realizan tanto con pulverización catódica de oro como de hilo de carbono si se requiere microanálisis por rayos X.

- Alto vacío: Consigue recubrimientos de grano mucho más fino y se utiliza para poder realizar pulverización catódica con varios metales
- Inclusión de muestras en resina epóxica (Epon 812) y resina acrílica (L.R. White) para estudiar sección transversal.

4.6.4 Aplicaciones

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra [30,31]. Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden mencionar:

- Geología: Investigaciones geológicas, mineras, cristalográficas, mineralógicas y petrológicas. Estudio morfológico y estructural de las muestras.
- Estudio de materiales: caracterización microestructural de materiales, detección de defectos, fallas e identificación de materiales. Muy usado en cerámicas, metales, semiconductores, polímeros y minerales
- Metalurgia: control de calidad y estudio de fatiga y fractura de materiales.
- Paleontología y arqueología: caracterización de aspectos morfológicos.
- Control de calidad: seguimiento morfológico de procesos y su aplicación en el control de calidad de productos de uso y consumo.
- Fibras: estudio y análisis de fibras textiles.
- Medicina forense: análisis morfológico de pruebas.
- Botánica, entomología, biología y medicina: estudio morfológico, estudio químico y estructural. Control de excipientes en industria farmacéutica. Parasitología.
- Electrónica: control y calidad de partes electrónicas.

- Detalles morfológicos en cueros curtidos.

- Microanálisis elemental: conocimiento de elementos químicos presentes en una muestra.

4.7 Reología

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que tienen la capacidad de fluir, es una parte de la mecánica de los medios continuos y se puede aplicar a todo tipo de material sea sólido, líquido o gas.

Uno de los objetivos más importantes de la reología es encontrar ecuaciones constitutivas que permitan modelar el comportamiento de los materiales. Estas ecuaciones son mayormente de carácter tensorial. Algunas de las propiedades más importantes que se pueden conocer a través de la reología son:

- Viscosidad aparente (relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte).
- Coeficientes de esfuerzos normales.
- Viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio)
- Módulo de almacenamiento y de pérdidas (comportamiento viscoelástico lineal).
- Funciones complejas de viscoelasticidad no lineal.

Estas propiedades mecánicas se pueden medir mediante reómetros que son aparatos que permiten tanto someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas como medir los esfuerzos realizados.

De esta manera, con la ayuda de los reómetros se puede llevar a cabo la parte experimental de la reología, la reometría. En ella, los reómetros miden y cuantifican las microestructuras de materiales y fluidos. Una variante que habitualmente es objeto de estudio de la reometría es la viscosidad. Así pues, se miden las propiedades viscoelásticas de los materiales. [32]

En este proyecto se ha usado un reómetro HAAKE RheoStress 1 (19). Presenta excelentes posibilidades de uso que se consiguen gracias al uso de un cojinete de aire de 4ª generación y a la tecnología “Digital Signal Processor” (DSP). Su rápido sistema de digital permite todo tipo de medidas en control de esfuerzos (CS), control de velocidad (CD) y control de deformación (CD) tanto en ensayos rotacionales como oscilatorios. Al ser un reómetro absoluto los valores de viscosidad obtenidos son totalmente independientes del sistema de medición.

Gracias a estos sistemas se pueden medir y analizar la estructura reológica de los materiales con gran precisión.



Figura 19: *reómetro HAAKE RheoStress 1*

4.6.1 Aplicaciones

Las aplicaciones de la reología y sus estudios son muy diversas y comprenden desde la industria alimentaria a la biotecnología o al campo biomédico. Proporcionan información acerca del nivel de deformación de materiales y el esfuerzo que pueden soportar.

- En el campo biotecnológico: la información obtenida gracias a esta rama de la física permite diagnosticar patologías identificando y caracterizando fluidos biológicos de la biorreología y de la hemorreología.

- En el campo biomédico: posibilita el poder pronosticar la reacción de materiales y fluidos en desempeños mecánicos complejos de la vida desde un punto de vista práctico, siendo aplicable a todo tipo de compuestos industriales.

- Control de calidad de los alimentos: este control se realiza en la fase de producción. Se estudia la textura y consistencia de todo tipo de alimentos, características muy importantes a la hora de ser aceptados por el consumidor.

- Producción de pegamentos: estudiando su plasticidad.

- Producción de pinturas: una pintura se debe esparcir sin dificultad pero sin que escurra.

- Producción de productos cosméticos y de higiene corporal: se estudian sus características (la forma en que se esparcen o distribuyen y su duración) con el fin de conseguir la máxima eficacia posible de cada producto.

- Industria farmacéutica: se analiza la estabilidad química, facilidad de extrusión, tiempo de caducidad... de los medicamentos.

- Caracterización de elastómeros y de polímeros (PVC), así como de gasolinas y otros hidrocarburos. También se realiza la caracterización de metales, cuando están expuestos a una temperatura alta, y de cristales líquidos.

- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.

- Control de sustancias transportadas en un recipiente cilíndrico para impedir la reopexia.

- En vulcanología: se lleva a cabo el estudio del magma.

5. Desarrollo experimental

5.1 Caracterización de los materiales empleados

5.1.1 Sílice

Para preparar las suspensiones cerámicas de este proyecto se parte de polvo cerámico comercial de sílice amorfa con una pureza mayor del 99 % suministrado por la empresa china Lianyungar Ristar y se somete a un tratamiento de molienda hasta alcanzar el tamaño de grano deseado.

Ahora se comparan los resultados obtenidos en la caracterización del tamaño de partícula obtenido mediante Difracción Láser (LS 13 320, Beckman Coulter). Esta técnica se basa en que las partículas dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad, que es dependiente del tamaño de partícula. Los parámetros que caracterizan la distribución de tamaño de partícula son fundamentalmente el d_{50} y el d_{90} , que determinan el porcentaje de partículas que tienen un tamaño inferior a dicho valor.

En las siguientes figuras (20, 21) se muestran los resultados de la distribución del tamaño de partícula de la sílice suministrada y de la molida durante 2:30h.

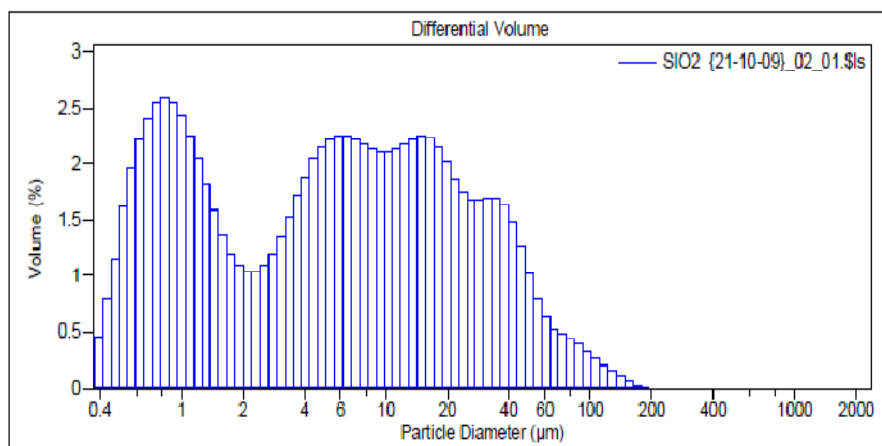


Figura 20: distribución de tamaño de partícula de SiO_2 suministrado

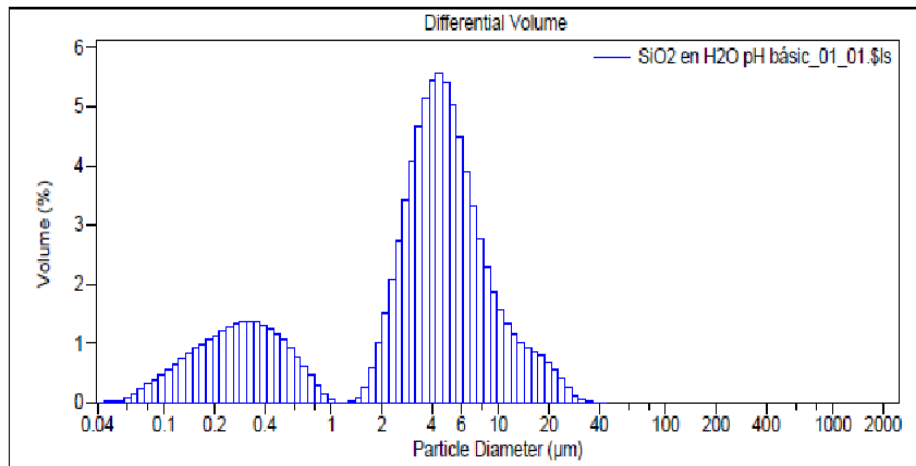


Figura 21: molido durante 2:30 horas a 300 rpm

	d ₁₀	d ₂₅	d ₅₀	d ₇₅	d ₉₀
SiO₂ suministrado	0,705	1,259	5,760	16,71	35,87
SiO₂ molido	0,239	1,693	3,853	6,027	9,702

Tabla 6: tamaño de partícula SiO₂ suministrado (μm).

Como se puede observar en la tabla (6), el tamaño de la partícula del polvo de sílice inicial es micrométrico siendo el tamaño medio de las partículas, d₅₀, en torno a 6 μm, y el d₉₀, 36 μm para el polvo de sílice suministrado. Por otro lado, el d₅₀ y el d₉₀, para el polvo molido son 4 y 10 μm respectivamente. Estos resultados indican que el proceso de molienda supone una ligera reducción del tamaño medio de las partículas y, además, se reducen las partículas más grandes obteniéndose una distribución de tamaño más estrecha que proporcionará una microestructura homogénea de las piezas cerámicas procesadas.

En las siguientes imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de ambos polvos de sílice se pueden comparar los tamaños de partícula del polvo suministrado y del polvo molido durante horas y media a 300rpm (figura 22).

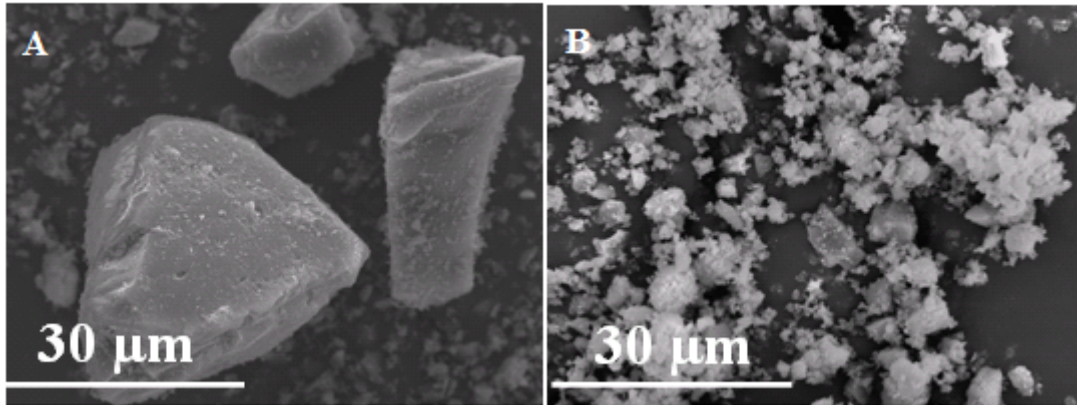


Figura 22: imagen SEM de las partículas de polvo de SiO_2 suministrado(A) y molido(B)

Se observa claramente que las partículas del polvo sin moler son de un tamaño superior a $30\text{ }\mu\text{m}$ con distintas formas poliédricas mientras que las partículas molidas son de un tamaño muy inferior y de estructura irregular.

Por otro lado, se ha determinado la densidad específica del polvo de sílice utilizado mediante picnometropía de Helio (AccuPyc II 1340, Micromeritics) que permite determinar la densidad específica de materiales sólidos midiendo la cantidad de helio desplazado por la muestra. La densidad específica media del polvo de sílice utilizado es en ambos casos de $2.28\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

El área superficial se ha determinado mediante porosimetría de mercurio (Pore Master, Quantachrome). La medición del tamaño y del volumen de los poros se consigue inundando una muestra del material en cuestión debajo de una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando hidráulicamente la presión. El área específica superficial es de $3,24$ y $8,43\text{ m}^2/\text{g}$ para el polvo sin moler y molido, respectivamente. Se puede observar que mediante el proceso de molienda, además de reducir el tamaño de partícula, se consigue un aumento del área específica de las partículas de sílice.

Además, se ha comprobado mediante Difracción de Rayos X (Bruker D8, Advance Series 2) que la sílice de partida suministrada no es cristalina como se puede observar en la figura (23).

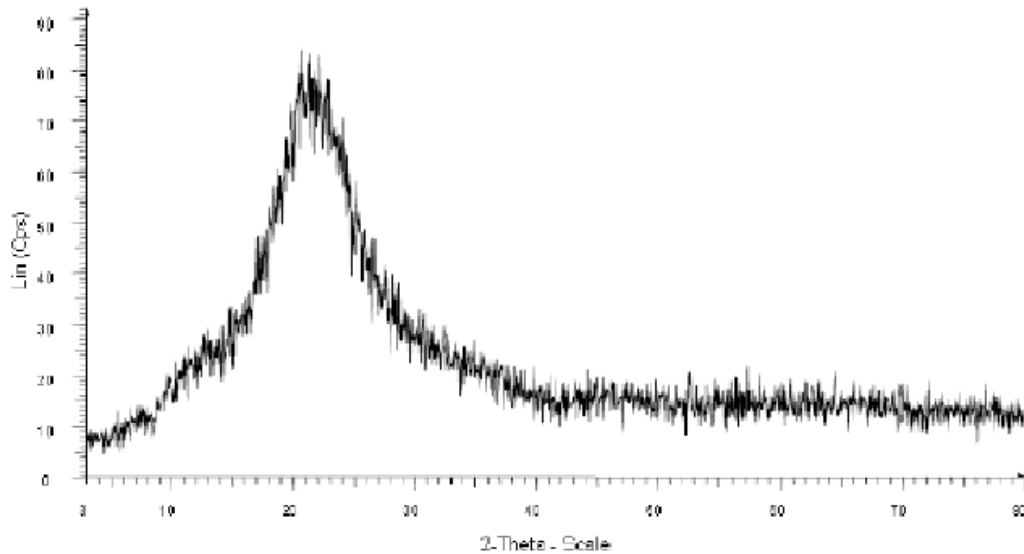


Figura 23: difractograma de XRD del polvo de sílice

5.1.2 Silicasol

En la preparación de suspensiones se utiliza como medio dispersante silicasol, que es una solución coloidal de alta hidratación molecular de nanopartículas de sílice dispersas en agua. Tiene un contenido en SiO_2 del 40% en peso, una densidad de 1.3 g/ml y un pH de 9,2. El tamaño medio de las partículas de sílice contenidas en él es aproximadamente de 40 nm por lo que el área específica de superficie es muy amplia, de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo cual indica que es un polvo muy reactivo. Su viscosidad media es de $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

5.1.3 Fibras

Las fibras utilizadas como refuerzo de la matriz cerámica son de tipo manta y han sido suministradas por ZIRCAR (USA) con el nombre SB-2000. Las propiedades físico-químicas de las fibras suministradas se indican en la tabla (7).

Composición química (% peso)		Propiedades físicas		Conductividad térmica (W/mK)	
SiO₂	97.85	Color	Blanco	92 °C	0.045
TiO₂	0.80	T. fusión	1698 °C	203 °C	0.059
Al₂O₃	0.71	T. máxima	1100 °C	316 °C	0.076
CaO	0.23	Diámetro	6-9 µm	537 °C	0.124
MgO	0.17	Densidad	0.14 g/cm ³	649 °C	0.160
B₂O₃	0.16	Espesor	6.3 mm		
Otros	<0.08				

Tabla 7: propiedades físico-químicas de las fibras suministradas

El fabricante nos proporciona las siguientes especificaciones sobre el material, las fibras SB-2000 son mantas de sílice, con una pureza próxima al 98% que resisten elevadas temperaturas y proporcionan buenas propiedades mecánicas hasta temperaturas elevadas.

En la tabla se observa que además de sílice, las mantas contienen pequeñas cantidades de otros óxidos como impurezas. Son prácticamente inertes debido a la sílice con una gran resistencia al choque térmico y una conductividad térmica baja. Son de color blanco y presentan una densidad de 0.14 g/cm³ y un diámetro medio de entre 6 y 9 µm.

Para analizar su estabilidad térmica se ha realizado un DTA/TG con el equipo SDT Q600 V8.3 (TA Instruments). En la figura (24) se muestra la representación gráfica del DTA/TG realizado con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1400 °C en atmósfera de aire.

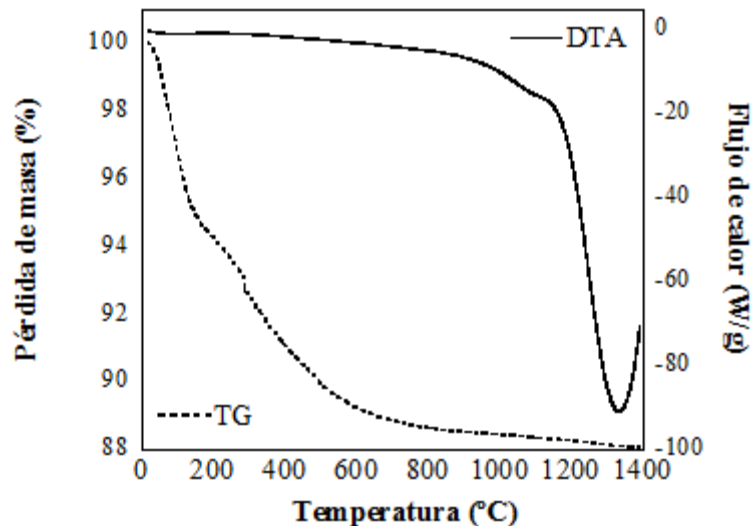


Figura 24: DTA/TG de las fibras ZIRCAR suministradas

Se observa que la masa de la muestra disminuye hasta un 12 % al aumentar la temperatura y se podría decir que esta caída finaliza a 600 °C, que se debe a la eliminación de agua e impurezas de tipo orgánico. Por tanto, se podría decir que sería adecuado realizar un tratamiento térmico previo de quemado de las fibras en torno a 500 °C ya que a mayor temperatura no se observa ninguna pérdida de masa, lo que indica que hasta 1400 °C las fibras de ZIRCAR no se funden, lo que corrobora la elevada temperatura de fusión que proporciona el fabricante, próxima a 1700 °C.

De todos modos no se recomienda trabajar con este tipo de fibras a más de 1100 °C y se debe a que dicha temperatura comienza la transformación de fase de la sílice de amorfa a cristalina lo cual se observa en el pico de la figura y por tanto no se garantiza su estabilidad térmica a temperaturas mayores a 1100 °C.

5.2 Proceso de fabricación del material compuesto

El material compuesto se fabrica mediante un proceso de infiltración manual de las fibras con una suspensión de sílice estable y homogénea de la concentración deseada. La consolidación del material tiene lugar bajo presión a una temperatura de 40°C Posteriormente se consolida el material bajo presión mientras se seca a una temperatura de 40°C y posteriormente de 70°C. Finalmente las muestras se sinterizan a 900°C durante 6h con una rampa de 5 °C/min.

A continuación se describen cada una de las etapas que tienen lugar para la fabricación de los composites. El esquema básico de la fabricación del material compuesto sería el que nos muestra la figura (25).

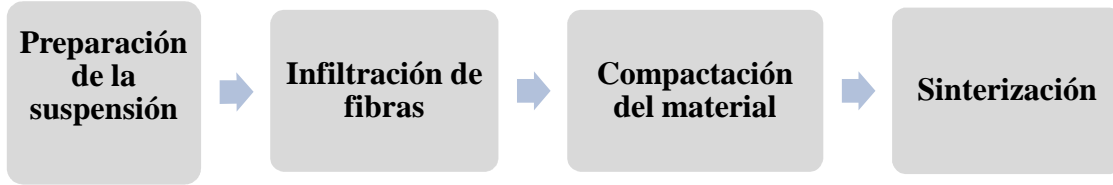


Figura 25: *esquema básico de la fabricación del material compuesto*

5.2.1 Preparación de las suspensiones

En este proyecto se ha trabajado con suspensiones de diferente contenido de sílice en volumen de micropartículas dispersas en silicasol (40% wt).

A partir de la definición del contenido de sólido en volumen que se indica en la ecuación (2) se determina la masa de sílice a añadir ($m_{\text{sílice}}$) en función de volumen del medio dispersante (V_L) como se indica en la ecuación (3). Sabiendo que $\rho_{\text{sílice}}$ es la densidad de la sílice y esta es igual a $2,28 \text{ g/cm}^3$ y el volumen de sólido micrométrico contenido en la suspensión expresado como tanto por uno (Vol.).

$$Vol = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{sólido}} + V_{\text{líquido}}} = \left(\frac{\frac{m_{\text{sílice}}}{\rho_{\text{sílice}}}}{\frac{m_{\text{sílice}}}{\rho_{\text{sílice}}} + V_{\text{líquido}}} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$m_{\text{sílice}} = \left(\frac{\rho_{\text{sílice}} \cdot Vol}{1 - Vol} \right) \cdot Vol_{\text{líquido}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Una vez conocida la masa de sílice necesaria en función del volumen de líquido se determina la cantidad de defloculante necesaria se añade sobre el volumen de

silicasol calculado. El defloculante utilizado es Duramax D30005 que es una sal amónica del ácido poliacrílico que se añade a la suspensión en un 1,8% en peso respecto al polvo de sílice añadido.

Como se han utilizado diferentes contenidos de sílice harán falta diferentes cantidades polvo de sílice y defloculante. Para estas suspensiones se ha fijado un volumen de silicasol de 100ml y para cada suspensión las cantidades necesarias que hay que añadir para cada suspensión de sílice y defloculante son las indicadas en la tabla (8).

Vol. % SiO₂	V Silicasol (mL)	m SiO₂ total (g)	m SiO₂ nano (g) Silicasol	m SiO₂ polvo(g)	m D3005 (g)
41	100	158	52	106,4	1,916
45	100	186	52	134,5	2,422
50	100	228	52	176,0	3,168

Tabla 8: *cantidades añadidas según las diferentes suspensiones*

El método de preparación de la suspensión es sencillo, se parte del silicasol para posteriormente añadir la cantidad necesaria de defloculante. Se mantiene esta suspensión en agitación, se añade amoníaco para fijar el pH entorno a 9,2 y se va añadiendo poco a poco el polvo de sílice calculado. Es muy importante echarlo poco a poco ya que se forman aglomerados con mucha facilidad y es difícil conseguir que se dispersen, haciéndolo muy lentamente no aparecen esos problemas. Una vez se ha disuelto todo el polvo en la suspensión se introduce la suspensión en el aparato de ultrasonidos durante 3 minutos con una frecuencia de ciclo de 0.5s y potencia de 140w para romper los aglomerados presentes.

Posteriormente se introduce la suspensión de aproximadamente 150ml en el tarro de molienda junto con 50 bolas de óxido de circonio y se inicia el proceso de molienda en vía húmeda en el molino planetario de bolas (PM 100 Retsch), esto se hace para reducir el tamaño de partícula del polvo de sílice de la suspensión. Se programa el molino para que funcione durante 2h 30 a 300rpm, con una inversión de giro de tres minutos en cada sentido y un minuto parado.

Una vez que finaliza la molienda, se saca la suspensión del tarro de molienda y se mantiene en agitación hasta que se fabrique el material compuesto cerámico.

Una vez preparado todo el material para fabricar el composite, se añade cloruro de amonio a la suspensión en agitación, hay que hacerlo muy despacio ya que actúa como gelificante y puede gelificar instantáneamente la suspensión si no se hace con cuidado. La función de esta sal es provocar la desestabilización de la suspensión para posteriormente impregnar las fibras y que gelifique una vez que el material compuesto está compactándose bajo presión.

Para esto es necesario añadir una cantidad adecuada de cloruro de amonio para que la gelificación tenga lugar en 20-25 minutos. Para ello se ha estudiado el proceso de gelificación en función de las diferentes concentraciones de suspensión y de la cantidad de cloruro de amonio. El estudio de gelificación aplicado consiste en calcular la masa de cloruro de amonio necesaria para un volumen de 10ml de suspensión a partir de una concentración establecida, se disuelve la sal en 1ml de agua y se mezcla con los 10ml de suspensión en un tubo de ensayo de plástico, a este tubo se le aplica un ligero movimiento de vaivén cada cierto tiempo para comprobar si se ha gelificado la.

Una vez que ha gelificado y se ha comprobado que el tiempo es adecuado, se calcula la cantidad de sal para toda la suspensión según la ecuación igual que en el estudio previo (4).

Donde m_{sal} es la masa de cloruro de amonio deseada, vol. es el volumen total de la suspensión, Pm_{sal} es el peso molecular del cloruro de amonio (53,5g/mol) y M_{sal} la molaridad fijada en el estudio.

$$m_{sal} = Vol \cdot Pm_{sal} \cdot M_{sal} \quad \text{Ecuación 4}$$

Se han utilizado concentraciones de cloruro de amonio de 0,075M, 0,07M y 0,05M para los volúmenes de sílice total de la del 41%, 45% y 50% respectivamente.

5.2.2 Fabricación del material compuesto

Cuando se termina el proceso anterior, se impregnan las fibras. Para ello se vierte la suspensión sobre las mantas de fibras en una cubeta. Se ejerce una suave presión con ayuda de un rodillo sobre las mantas infiltradas para eliminar el exceso de suspensión y garantizar que la suspensión penetre en toda la manta. Todos los materiales compuestos de este proyecto han sido fabricados a partir de dos capas de 6,3mm de espesor y dimensiones de 10x10cm.

A continuación las capas de fibras impregnadas se colocan una encima de otra sobre un molde de acero inoxidable de 30x20cm. En ambas caras del molde se coloca una lámina de Mylar con la ayuda de silicona para evitar que las fibras impregnadas se peguen en el molde. Para alcanzar el espesor deseado de placas fabricadas se han utilizado pletinas de distinto espesor.

El molde se coloca en una prensa hidráulica (Mega) para aplicar la presión necesaria hasta llevarlo al espesor deseado marcado por las pletinas, la presión debe ser uniforme por las cuatro esquinas fijando de esta manera el espesor de probeta deseado.

Una vez se llega al espesor deseado, el molde se sella con tornillos para que mantengan la presión deseada, y se introduce en una estufa donde inicia una etapa de secado a temperatura y tiempo controlado, inicialmente a 40°C durante 4h para posteriormente a 70°C durante 20h.

Se desmolda con cuidado y se vuelve a meter a la estufa hasta que se seque por completo a 70°C de temperatura durante 1-2horas, y cuando se tiene la certeza de que la placa está seca por completo se procede a lijarla y cortarla en las dimensiones deseadas para obtener las probetas para el ensayo de flexión. Finalmente se someten a un tratamiento térmico de sinterización a 900°C durante 6h con una rampa de 5°C/min de subida y bajada.

5.3 Caracterización de materiales compuestos

Previamente se ha realizado una comparativa entre los resultados obtenidos en este proyecto y resultados de trabajos anteriores para ver si el uso de silicasol 40% wt. en lugar del utilizado hasta entonces del 30% mejora las propiedades de los materiales compuestos, a continuación se ha estudiado la importancia de la realización de un tratamiento térmico de sinterización. Finalmente se ha estudiado la influencia del contenido en sólido de la suspensión de partida, así como en el espesor final del sobre sus propiedades tales como resistencia a flexión, densidad, porosidad, volumen sílice y fibras. También se han realizado procesos de infiltración con silicasol 30% wt y 40% wt esperando una mejora de las propiedades de los materiales.

Para llevar un orden, se ha usado un sistema de nomenclatura fijo de las muestras que no lleve a errores ni confusiones. Si se toma como ejemplo la serie de muestras que aparece en la tabla (9).

41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40_inf30						
41	2capas	5,5mm	900	6h	silicasol40	inf30
Vol. %SiO ₂	Nºcapas	Espesor deseado	T ^a sinterización	Tiempo de sinterización	Silicasol empleado del 40% wt.	Infiltrada con silicasol 30% wt.

Tabla 9: esquema del tipo de nomenclatura utilizada

5.3.1 Comparativa con trabajos previos

Estudios previos demostraron que la presencia de nanopartículas de sílice juega un papel fundamental tanto en las propiedades de las suspensiones de partida como en las del material compuesto final. Los mejores resultados obtenidos fueron los que partían de una suspensión del 41% vol. de sílice dispersa en silicasol del 30% wt. e impregnando dos capas de fibras de 6,3 mm y con tratamiento térmico a 900°C tras su consolidación. En este proyecto, se ha utilizado silicasol del 40% wt.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la fabricación de materiales compuestos con suspensiones de sílice de igual contenido de sílice total (micropartículas + nanopartículas) modificando la relación entre ambas. La comparativa se ha realizado en cuanto a la densidad, resistencia a flexión de los composites, porosidad, volumen de sílice y fibras de los materiales compuestos finales. .

5.3.1.1 Efecto sobre la densidad

La densidad de las muestras es un parámetro a tener en cuenta ya que determina el empaquetamiento de las partículas y se puede relacionar también con la porosidad. La densidad de los materiales compuestos se ha calculado mediante la determinación directa de la masa y el volumen de las muestras. Los resultados obtenidos se expresan como la media \pm desviación estándar de 5 probetas. En la tabla (10) se indican los resultados obtenidos de densidad para las muestras fabricadas partiendo de una suspensión de 41% en volumen de sílice variando la concentración del silicasol empleado y por tanto las nanopartículas presentes.

Serie de muestras	Densidad media(g/cm ³)	Desv. densidad
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol30	1,074	$\pm 0,07$
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	1,196	$\pm 0,019$

Tabla 10: *densidad comparada con trabajos previos*

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla (10), la densidad aumenta para las muestras fabricadas con silicasol40 % wt. A pesar de tener la misma concentración de sílice, este aumento se debe a la mayor presencia de nanopartículas en el material compuesto.

5.3.1.2 Efecto sobre la resistencia a la flexión

Para evaluar la resistencia a la flexión se han realizado ensayos de flexión a 3 puntos. La figura 2 representa un esquema del ensayo de flexión. Los ensayos se han realizado con una distancia entre apoyos de 30 mm y una velocidad de ensayo en 0. 5 mm·min⁻¹

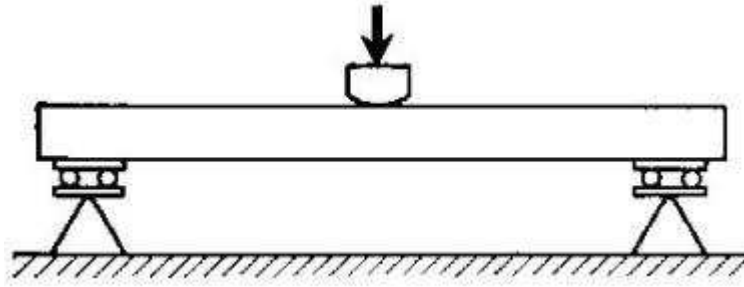


Figura 26: esquema de flexión a tres puntos

Este ensayo consiste en registrar los valores de la carga aplicada (N) en función del desplazamiento (mm) y se puede calcular la tensión utilizando la ecuación (5), donde F es la carga aplicada (N), L es la distancia entre apoyos (30 mm), W es el ancho (mm), y e el espesor (mm) de la muestra.

$$\sigma = \left(\frac{3 \cdot L \cdot F}{2 \cdot W \cdot e^2} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

El valor máximo de tensión que soporta el material es lo que se denomina resistencia a flexión y corresponde con el máximo valor de carga aplicada sobre el material.

En la tabla (11) aparecen los resultados de resistencia a flexión para muestras usando diferente silicasol para la misma concentración en volumen de sílice. Los resultados se expresan como la media de 5 probetas y su desviación estándar.

Serie de muestras	σ_f (MPa)	Desv. σ_f (MPa)
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol30	11,2	$\pm 1,8$
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	15,3	$\pm 1,6$

Tabla 11: resultados de la resistencia a flexión usando diferente silicasol

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla (11) se puede observar que la muestra que presenta una mayor resistencia a la flexión es la que ha sido realizada con silicasol 40 % wt. con un valor de resistencia de $15,3 \pm 1,6$ MPa. A pesar de tener la misma concentración de sílice total ambas suspensiones de partida la

concentración de nanopartículas es mayor cuando se utiliza sílica al 40 wt. %, lo que permite reforzarla microestructura del composite y se traduce en unas mejores propiedades mecánicas. De esta forma, se ha demostrado el efecto que juegan las nanopartículas en el procesado de materiales compuestos.

Para analizar más en profundidad la microestructura del composite es necesario conocer también su porosidad, volumen de fibras y de sílice para ver el rango en que modifican las propiedades mecánicas de éste.

5.3.1.3 Efecto sobre de la porosidad

Es necesario conocer la porosidad de las muestras fabricadas por que ésta condiciona en gran medida las propiedades finales del composite. Este tipo de materiales suele ser utilizados como aislante térmico en hornos de alta temperatura debido a la gran estabilidad térmica de sus constituyentes y también a su porosidad. El aire impide el paso del calor por conducción, gracias a su baja conductividad térmica lo que hace que sean muy buenos aislantes debido a que el aire presente en los poros del composite es uno de los mejores aislamientos posibles.

Para estimar la porosidad de las muestras se ha utilizado el método de Arquímedes que consiste en conocer inicialmente la masa y volumen de una muestra seca que posteriormente se sumerge en agua destilada unos treinta segundos, el agua es absorbida por el material rellenando sus poros y eliminando el aire contenido en su interior. A continuación se seca superficialmente la muestra sumergida con la ayuda de papel y se pesa de nuevo.

A partir de la diferencia de masa entre la muestra seca y la muestra sumergida en agua destilada se obtiene la porosidad y se expresa como el porcentaje de volumen de agua que absorbe la muestra con respecto al volumen total de la muestra como se puede observar en la ecuación (6).

$$\% \text{ porosidad} = \left(\frac{(m_{\text{sumergida}} - m_{\text{muestra}}) \rho_{\text{agua}}}{V_{\text{muestra}}} \right) 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

En la tabla (12) se muestran los datos de porosidad de las muestras en función de la concentración de silicasol utilizado.

Muestra	Porosidad (%)
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol30	31
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	33

Tabla 12: comparativa porosidad respecto del silicasol empleado

Teniendo en cuenta los errores que pueden cometerse durante la estimación de la porosidad por el método utilizado, se puede indicar que la porosidad de ambas muestras es muy similar. Parece que la porosidad de la muestra obtenida con silicasol 40% wt. es mayor, pero si se tiene en cuenta el método para determinarla no se puede asegurar esta afirmación porque los datos obtenidos, según el método que se ha usado, hay que considerarlos como una estimación de la porosidad.

5.3.1.4 Efecto sobre el volumen de sílice y fibras

Por otro lado, es interesante conocer el efecto que tiene el contenido en sólido sobre el volumen de sílice de la matriz y el volumen de fibras presentes en el composite final, para ver si existe algún tipo de relación con las propiedades del material.

El volumen de sílice se determina a partir del cálculo directo de la masa de sílice presente en cada muestra. Para conocer la masa de sílices se han seguido varios pasos, el primero ha sido estimar el volumen de fibras presente en cada muestra sabiendo que el espesor total de fibras presentes es de 12,6 mm y conociendo la densidad de las mantas de fibras suministradas ($0,14\text{g/cm}^3$) se calcula la masa de las éstas presente en cada uno de los materiales. Posteriormente, conociendo la masa total de la muestra se resta la masa de fibras para obtener la masa de sílice presente como se ve en la ecuación (7).

$$m_{\text{sílice}} = m_{\text{muestra}} - m_{\text{fibra}} \quad \text{Ecuación 7}$$

El siguiente paso a seguir es la determinación del volumen de sílice en el composite, a partir de la masa de sílice en la muestra a través de la densidad del sílice (2,28g/cm³), según se indica en la ecuación (8).

$$V_{\text{sílice}} = \frac{m_{\text{sílice}}}{\rho_{\text{sílice}}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Finalmente, a partir del volumen de sílice calculado se obtiene el % en volumen de sílice presente en cada muestra de material compuesto según la ecuación (9).

$$\%V_{\text{sílice}} = \frac{V_{\text{sílice}}}{V_{\text{muestra}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 9}$$

En la siguiente tabla (13) se presenta el tanto por ciento en volumen de sílice en función del silicasol empleado.

Muestra	V muestra (cm ³)	M Sílice(g)	% Vol. SiO ₂
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol30	2,476	1,907	36
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	0,864	0,688	35

Tabla 13: % en volumen de sílice en función del silicasol empleado

Si se observa la tabla (13), se comprueba que al emplear silicasol 40% wt. en lugar de silicasol 30% wt. manteniendo la misma concentración de sílice en la suspensión inicial no hay prácticamente diferencia en la fracción de sílice en el volumen ya que teóricamente es el mismo cambiando solo la cantidad de nanopartículas con el uso de silicasol 40% wt.

A partir de la porosidad y la fracción de volumen de sílice presente en la muestra se puede calcular el % en volumen de fibras presentes en cada muestra por medio de una simple resta según la ecuación (10).

$$V_{fibras} + V_{sílice} + Porosidad = 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

En la tabla (14) se muestran las fracciones en volumen de sílice y fibras así como la porosidad presente en cada muestra según el silicasol empleado.

Muestras	Porosidad	% Vol. SiO ₂	% Vol. Fibras
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol30	31	36	33
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	33	35	32

Tabla 14: *porosidad, %volumen de sílice y %volumen de fibras en función del silicasol empleado*

En la tabla 14 se puede observar que no hay diferencias significativas en la porosidad y fracciones en volumen tanto de sílice como de fibras en función del tipo de silicasol utilizado. Este hecho demuestra que a pesar de tener una microestructura similar ambos composites, la presencia de una mayor cantidad de nanopartículas en el composite final supone una mejora de sus propiedades mecánicas. La mejora observada en los composites fabricados con silicasol 40% wt. es clara con un valor de resistencia a flexión de $15,3 \pm 1,6$ MPa respecto a $11,2 \pm 1,8$ MPa.

5.3.2 Efecto del tratamiento térmico

La realización de tratamientos térmicos es habitual en el procesado de materiales compuestos y se realiza con afán de mejorar las propiedades de los composite. En este proyecto se ha realizado un para ver si la sinterización mejora las propiedades del composite, para ello se han analizado dos series de muestras fabricadas con el mismo procedimiento y la misma concentración y una de ellas se ha sometido a un tratamiento térmico de sinterización a 900°C durante 6h con una rampa de 5°C/min de subida y bajada.

Se han estudiado los efectos de la sinterización sobre las muestras para ver si mejoran las propiedades mecánicas del material y resulta necesario aplicarlo a todo el conjunto de composites fabricados. El estudio se ha realizado en cuanto a la densidad y resistencia a flexión de los composites.

5.3.2.1 Efecto sobre la densidad

En la tabla (15) se indican los valores obtenidos de densidad y su desviación para las muestras sinterizadas y sin sinterizar.

Serie de muestras	Densidad media(g/cm ³)	Desv. densidad
41_2capas_5,5mm_silicasol40	1,192	± 0,024
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	1,196	± 0,019

Tabla 15: *efecto del sinterizado sobre la densidad*

De forma general, la realización de tratamientos térmicos de sinterización supone un aumento de la densidad y una disminución de la porosidad debido a la compactación de las partículas. En la tabla (15) se comprueba que no hay diferencia de densidad entre las muestras sinterizadas y las que no han recibido tratamiento térmico. Esto indica que el tratamiento térmico no ha tenido efecto en la densidad de las muestras, esto es debido a que se está trabajando a una temperatura por debajo de la necesaria para que la sílice sinterice. Sin embargo, la temperatura no puede ser mayor porque tendría lugar la degradación de las fibras utilizadas.

5.3.2.2 Efecto sobre la resistencia a flexión

Se han realizado ensayos de flexión a 3 puntos para las muestras sinterizadas y sin sinterizar. Los datos obtenidos se muestran en la tabla (16).

Serie de muestras	σ_f (MPa)	Desv. σ_f (MPa)
41_2capas_5,5mm_silicasol40	9,4	$\pm 1,6$
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	15,3	$\pm 1,6$

Tabla 16: *efecto del sinterizado sobre la resistencia a flexión*

Como se puede comprobar en la tabla (16) el proceso de sinterizado ha mejorado un 61% la resistencia a flexión de las muestras por lo que se ha decidido que será el procedimiento a seguir en la fabricación de las demás series de composites, todos serán sometidos a un tratamiento térmico de sinterización a 900°C durante 6h con una rampa de 5°C/min de subida y bajada.

La mejora de las propiedades mecánicas tras el proceso de sinterización se debe a que la cinética de sinterización depende del tamaño de partícula. En la matriz cerámica, hay dos distribuciones de tamaño de partícula. Por un lado se encuentran las micropartículas que son las que proporcionan la microestructura final del material y que a 900 °C no se ven afectadas y por eso no cambia la densidad. Sin embargo, las nanopartículas a 900 °C son capaces de sinterizar y son las responsables del aumento de la resistencia a flexión del material compuesto final.

5.3.3 Efecto del contenido en sólido

En primer lugar se ha analizado el efecto del contenido de sílice de la suspensión de partida sobre las propiedades de los materiales compuestos procesados. Las muestras procesadas contienen 2 capas de fibras SB-2000 de 6,3 mm de espesor y se han fabricado materiales partiendo de suspensiones con un contenido de sílice del 41, 45 y 50 % en volumen compactando hasta un espesor final de 5,5 mm. En todos los casos, el polvo micrométrico de sílice se ha dispersado en silicasol con un contenido de sílice 40 % en peso a pH 9.2 con la adición de 1.8 % de Duramax D3005.

5.3.3.4 Efecto sobre la densidad

En la tabla (17) se indican los resultados obtenidos de densidad de materiales compuestos obtenidos a partir de suspensiones con diferente contenido en sólido.

Serie de muestras	Densidad media(g/cm ³)	Desv. densidad
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	1,196	± 0,019
45_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	1,233	±0,048
50_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	1,248	±0,020

Tabla 17: densidades de las muestras en función del contenido en sólido

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla (17), se puede apreciar que conforme aumenta el contenido en sólido de la suspensión inicial aumenta la densidad.

5.3.3.5 Efecto sobre la resistencia a la flexión

En la tabla (18) aparecen los resultados de resistencia a flexión para muestras con diferentes contenidos de sílice en la suspensión de partida. Los resultados se expresan como la media de 5 probetas y su desviación estándar.

Serie de muestras	σ_f (MPa)	Desv. σ_f (MPa)
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	15,3	±1,6
45_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	18,8	±2,8
50_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	10,4	±2,1

Tabla 18: resultados de la resistencia a flexión en función del contenido en sólido

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla (18) se puede observar que la resistencia a flexión aumenta al aumentar el contenido en sólidos de 41 a 45 vol. %. Sin embargo, se puede observar que la resistencia a flexión es menor para el caso de la muestra del 50 vol. %. Con el aumento de la concentración de sílice en la suspensión de partida se obtienen unas mejores propiedades mecánicas al menos mientras es posible impregnar correctamente las fibras ya que la suspensión de 50% es demasiado viscosa para poder infiltrar las fibras de manera manual y por eso la resistencia a flexión no es tan buena.

La figura (27) representa la gráfica del comportamiento de las curvas de tensión-deformación obtenidas de los ensayos de flexión de muestras procesadas a partir de suspensiones del 41,45 y 50% en volumen de sílice

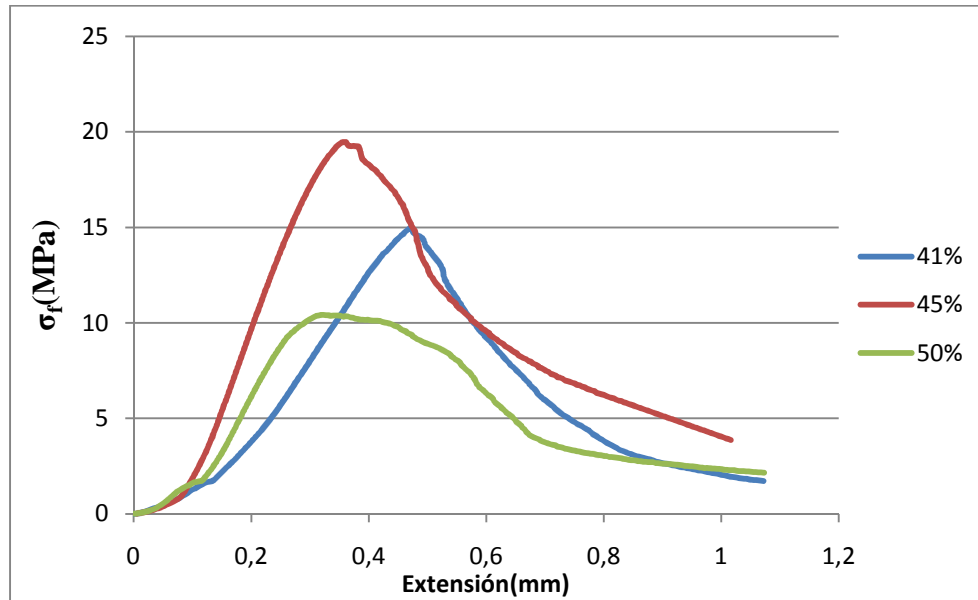


Figura 27 : *Curva de σ flexión vs deformación de material compuesto*

La inclusión de las fibras en los materiales fabricados provoca que la fragilidad inherente a la cerámica devenga en un comportamiento más pseudoplástico como se observa la figura (27) soportando una mayor deformación sin llegar a romperse por completo una vez alcanzada la carga máxima.

También se puede comprobar que con un contenido en sílice del 45% vol. se obtienen las mejores propiedades de resistencia a la flexión. La matriz cerámica condiciona las propiedades del composite mientras que las fibras le confieren ductilidad. En la figura (28) se muestra a modo comparativo el comportamiento típico en el ensayo de flexión de una cerámica y de un composite. Por un lado, las cerámicas son materiales frágiles, es decir, tras soportar la máxima tensión se rompen. Sin embargo, los materiales compuestos cerámicos reforzados con fibras adquieren un comportamiento pseudoplástico y tras el máximo esfuerzo no se rompen.

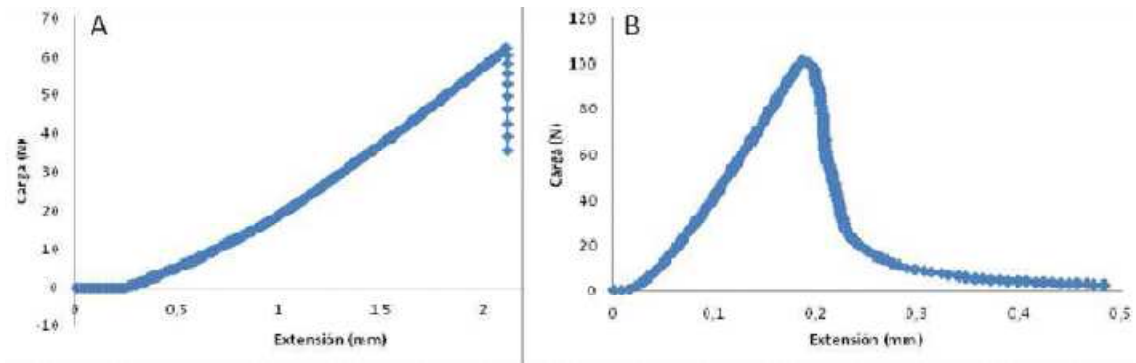


Figura 28: curvas de carga vs deformación de cerámica(A) y composite(B)

De acuerdo con los resultados comentados anteriormente, se ha observado que los materiales compuestos fabricados a partir de suspensiones con un contenido en sólido del 50 vol. % tienen peores propiedades. Estudios experimentales previos [33] demostraron que para igual contenido de fibras, la resistencia a flexión del material aumenta para mayores contenidos en sólido de la suspensión de partida. Sin embargo, existe un valor límite de concentración que conlleva a un empeoramiento de las propiedades si el procesamiento del material compuesto se realiza de manualmente. La viscosidad es el principal motivo por el que las suspensiones con un contenido del 50 vol. % proporcionan peores propiedades finales del composite. En la figura (29) se presentan las curvas de viscosidad de las suspensiones utilizadas en este proyecto.

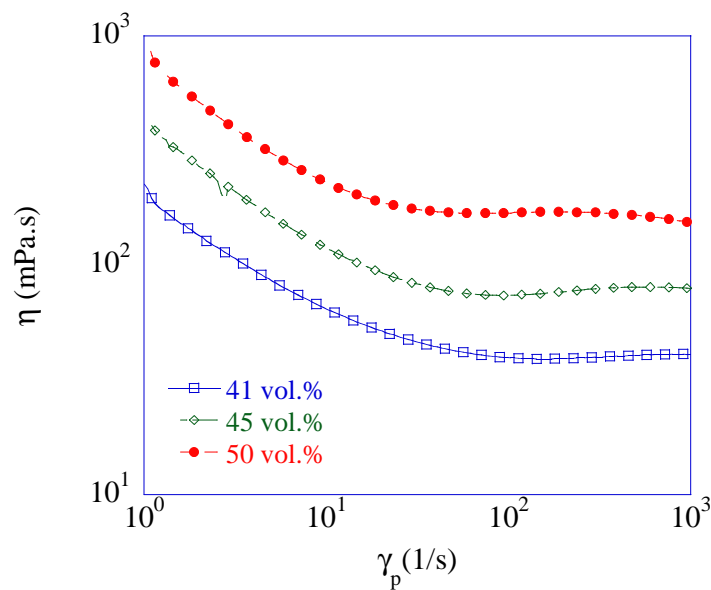


Figura 29: curvas de viscosidad de suspensiones del 41, 45 y 50 vol.% de sílice

En la figura (29) se puede observar que al aumentar el contenido en sólido de la suspensión la viscosidad aumenta. A modo de ejemplo, para una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} , los valores de viscosidad de las suspensiones es 40, 75 y 170 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ para el 41, 45 y 50 vol. % respectivamente.

La mayor viscosidad que presenta la suspensión del 50 vol.% dificulta el proceso de infiltración manual de las fibras y como consecuencia se empeoran las propiedades finales del material de partida.

Por otro lado, mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se ha analizado la microestructura de los materiales compuestos. En la figura (30) se muestra la microestructura de los composites procesados a partir de suspensiones del 50 vol. % de sílice.

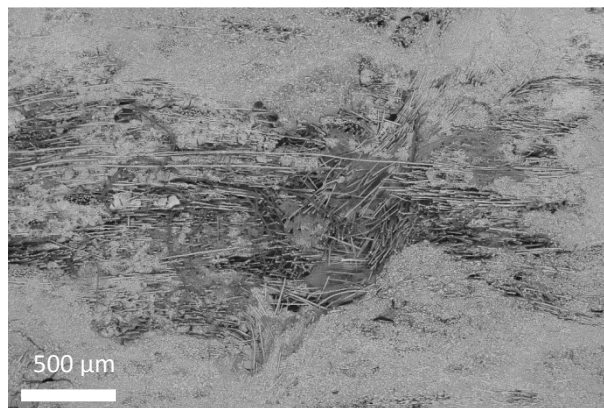


Figura 30: *Imagen SEM de la microestructura de los composites del 50vol.% de sílice*

En la figura (30) se puede observar que la utilización de una suspensión del 50 vol. % de sílice no impregna completamente las mantas de fibras generando zonas con falta de material cerámico que corroboran que el empeoramiento de las propiedades del material se debe a que la viscosidad es excesiva para el proceso de impregnación de las fibras.

5.3.3.6 Efecto sobre de la porosidad

En la siguiente tabla (19) se han recopilado los datos de porosidad de las series correspondientes a distintas concentraciones de sólido.

Muestra	V agua (cm ³)	V muestra (cm ³)	Porosidad (%)
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	0,285	0,864	33
45_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	0,370	1,441	26
50_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	0,481	1,616	30

Tabla 19: resultados de porosidad en función del contenido en sólido

Los resultados obtenidos indican que la porosidad de las muestras disminuye conforme aumenta el contenido en sílice de la suspensión si la impregnación de las fibras ha sido correcta. La porosidad de la serie de 50vol. % no disminuye debido a que la suspensión no se impregna adecuadamente en las fibras debido a su viscosidad excesiva dejando espacios faltos de material cerámico en la microestructura del composite como se ve en la figura (30) .

5.3.3.7 Efecto sobre el volumen de sílice y fibras

En la siguiente tabla (20) se presenta la masa de sílice, el tanto por ciento en volumen y peso de la sílice presente en las muestras fabricadas.

Muestra	M Sílice(g)	% Peso Sílice	% Vol. SiO ₂
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	0,738	73,051	35
45_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	0,750	75,573	41
50_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	1,391	73,262	38

Tabla 20: % en peso y volumen de sílice en función del contenido en sólido

Si se observa la tabla (20), se comprueba que al aumentar la concentración de sílice de la suspensión inicial la fracción en volumen y el peso de sílice también aumentan siempre que haya una impregnación correcta de la suspensión. Esto no ocurre para la muestra de 50 vol. % debido nuevamente a su elevada viscosidad.

A modo de resumen en la tabla (21) se muestran las fracciones de sílice, fibras y la porosidad presentes en cada muestra.

Muestras	Porosidad	% Vol. SiO ₂	% Vol. Fibras
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	33	35	32
45_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	26	41	33
50_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	30	38	32

Tabla 21: *porosidad, %volumen de sílice y %volumen de fibras en función del contenido en sílice*

Se observa que conforme se aumenta el contenido en sólido de la suspensión inicial disminuye la porosidad a la vez que aumenta la fracción en volumen de sílice, manteniéndose constante el volumen de fibras como es de esperar.

De acuerdo con los resultados comentados a lo largo de este apartado se puede llegar a la conclusión de que la concentración inicial en la suspensión del 45% en volumen de sílice es la óptima para el proceso de fabricación manual utilizado. La suspensión de 50 vol. % no se puede utilizar en este proceso manual de impregnación debido a su alta viscosidad como se ha comentado con anterioridad.

5.3.3.8 Análisis de la microestructura

Mediante SEM se ha analizado la microestructura de los materiales compuestos fabricados a partir de suspensiones del 41 y 45 vol. % de sílice con el objetivo de comprobar los resultados obtenidos en cuanto a porosidad y fracción en volumen de sílice y fibras.

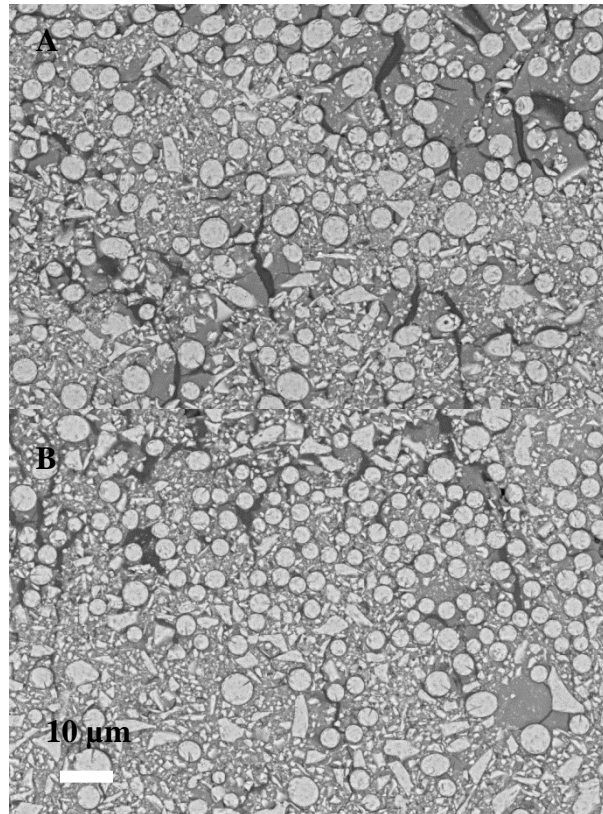


Figura 31: imágenes SEM de composites fabricados a partir de suspensiones del 41 vol. % (a) y 45 vol.% (b)

En la figura (31) se puede observar que hay un volumen similar de fibras para ambos composites, sin embargo, en cuanto al contenido de sílice se puede observar que en la figura b hay una mayor densidad de partículas y material cerámico que corrobora los resultados comentados con anterioridad.

5.3.4 Efecto del espesor

Se han fabricado composites de distintos espesores partiendo de suspensiones con un contenido de sílice en volumen total de 45% con dos capas de fibras para ser comparados con el espesor final de 5,5mm que es el espesor habitual con el que se ha trabajado en este proyecto con el fin de comprobar los efectos de la variación del espesor. Se han fabricado composites con suspensiones del 45 vol. % y 2 capas de fibras y se han llevado hasta un espesor final de 3 y 4 mm con el objetivo de analizar el efecto de la compactación de las fibras.

Se observa en la tabla (22) el resultado del ensayo de flexión para las muestras de reducido espesor así como el resultado del mismo ensayo para la serie de muestras de 5,5mm de espesor final y misma concentración de sílice en la suspensión inicial.

Serie de muestras	σ_f (MPa)	Desv. σ_f (MPa)
45_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	18,8	$\pm 2,8$
45_2capas_4mm_900_6h_silicasol40	10,2	$\pm 3,8$
45_2capas_3mm_900_6h_silicasol40	2,8	$\pm 0,9$

Tabla 22: resultados de flexión en función del espesor

La disminución de la resistencia a flexión de los composites se debe a que durante el procesado se requiere de una mayor presión que es capaz de degradar las fibras utilizadas y como consecuencia se empeoran las propiedades finales del material.

5.3.5 Efecto de las infiltraciones

Se ha analizado el efecto que tiene la realización de un proceso de infiltración posterior en silicasol sobre las propiedades del composite. La reinfiltración consiste en sumergir los composites en silicasol 30% wt. o 40% wt .

Para realizar la infiltración, las muestras se sumergen en silicasol con una cantidad adecuada de cloruro de amonio de concentración 0,175M para el silicasol 30% wt. y de 0,075M para silicasol 40% wt. , el tiempo de inmersión habitual está en torno a

los 30 segundos para que el silicasol penetre en los poros del material desalojando el aire presente en los poros de la muestra. Posteriormente se secan las muestras a 60°C durante 24 horas para eliminar el agua procedente del silicasol y se sinterizan de nuevo las muestras.

Igual que en las medidas de porosidad se deben pesar las muestras antes de infiltrarlas para saber su masa ya que tras el secado y sinterización se vuelven a pesar y por esta diferencia de masa se conoce la masa y volumen de nanopartículas obtenidas en el proceso de infiltración. Se han infiltrado muestras del 41 vol. % con silicasol del 30% wt. y del 40% wt.

Se ha estimado la fracción en volumen de nanopartículas a partir de la cantidad de nanopartículas que contienen las muestras, siguiendo las ecuaciones siguientes.

$$m_{nSiO_2} = m_{inf\ intrada} - m_{inicial} \quad \text{Ecuación 11}$$

La cantidad de nanopartículas (m_{nSiO_2}) es igual a la diferencia entre la masa de la muestra infiltrada y la masa de la muestra previa a la infiltración como se ve en la ecuación (11). Conociendo la densidad de la sílice ($\rho_{sílice} = 2,28 \text{ g/cm}^3$) se obtiene el volumen de nanopartículas tal como se ve en la ecuación (12) y conociendo el volumen de la muestra se calcula la fracción en volumen de nanopartículas como se ve en la fórmula (13).

$$V_{nSiO_2} = \frac{m_{nSiO_2}}{\rho_{nSiO_2}} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$\%V_{nSiO_2} = \frac{V_{nSiO_2}}{V_{muestra}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 13}$$

En las tablas siguientes (23,24) se pueden ver los resultados obtenidos en la infiltración con distinto silicasol.

NºMuestra	M nSiO ₂ (g)	% nSiO ₂	V nano (cm ³)	V muestra (cm ³)	%Vol.Nano
M1	0,129	2,255	0,057	4,907	1,153
M2	0,192	3,012	0,084	5,519	1,526
M3	0,154	3,296	0,068	4,138	1,632
M4	0,183	3,446	0,080	4,588	1,749
M5	0,146	2,425	0,064	5,057	1,266
Media	0,161	2,887	0,071	4,844	1,464
Desviación	±0,026	±0,527	±0,011	±0,512	±0,249

Tabla 23: muestras 41 vol. % infiltradas con silicasol 40% wt.

NºMuestra	M nSiO ₂ (g)	% nSiO ₂	V nano (cm ³)	V muestra (cm ³)	%Vol.Nano
M1	0,035	0,571	0,015	5,187	0,296
M2	0,136	2,161	0,060	5,276	1,131
M3	0,104	1,632	0,046	5,301	0,861
M4	0,062	1,039	0,027	5,033	0,540
M5	0,094	1,496	0,041	5,251	0,785
Media	0,086	1,380	0,038	5,210	0,722
Desviación	±0,039	±0,604	±0,017	±0,107	±0,318

Tabla 24: muestras 41% infiltradas con silicasol 30%wt.

Los resultados anteriores muestran que prácticamente no se han introducido nanopartículas con la infiltración en todas las muestras y con los dos tipos de silicasol. Siendo los valores medios de $1,464 \pm 0,249$ % en el caso de la infiltración con silicasol 40% wt. y de $0,722 \pm 0,318$ % en el caso de la infiltración con silicasol 30% wt. Además durante la preparación de las muestras se ha observado la deposición del silicasol en la superficie del composite por lo que prácticamente se puede garantizar que no ha habido infiltración.

5.3.5 .1 Efecto sobre la densidad

En la siguiente tabla (25) se indican los valores de densidad obtenidos en las muestras infiltradas así como la densidad obtenida previamente a la infiltración.

Serie de muestras	Densidad media(g/cm ³)	Desv. densidad
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	1,196	± 0,019
41_2capas_5,mm_900_6h_silicasol40_inf40	1,193	±0,019
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40_inf30	1,222	±0,037

Tabla 25: efecto de la infiltración sobre la densidad

Se observa en la tabla (25) que la densidad no ha cambiado significativamente, esto coincide con lo visto en el apartado anterior ya que al no haber un incremento del volumen de nanopartículas tampoco habrá aumento de densidad.

5.3.5 .2 Efecto sobre la resistencia a flexión

Se han sometido las muestras infiltradas al ensayo de flexión a 3 puntos y los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla (26).

Serie de muestras	σ_f (MPa)	Desv. σ_f (MPa)
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	15,3	±1,6
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40_inf40	13,4	±1,6
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40_inf30	14,2	±1,1

Tabla 26: efecto de la infiltración sobre la resistencia a flexión

Los resultados de la tabla (26) indican que no hay diferencias significativas en cuanto a la resistencia a flexión de los composites sometidos a un proceso de reinfiltración posterior.

5.3.5 .3 Efecto sobre de la porosidad

En la siguiente tabla (27) aparecen los datos de porosidad de las muestras infiltradas.

Muestras	Porosidad
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40	33
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40_inf40	33
41_2capas_5,5mm_900_6h_silicasol40_inf30	32

Tabla 27: efectos de la infiltración en la porosidad

De acuerdo con los resultados tan bajos obtenidos en cuanto al volumen de nanopartículas añadidas y que no se observa variación en la densidad ni porosidad de las muestras, se puede concluir que no es posible realizar un proceso de reinfiltración directamente y que sería necesario recurrir a técnicas más sofisticadas que requieran presión o vacío. Además, como consecuencia, las propiedades mecánicas del material no se ven modificadas.

6. Conclusiones

En este proyecto se ha estudiado el efecto de parámetros que intervienen en el procesado de materiales compuestos cerámicos reforzados con fibras. Los parámetros estudiados han sido la concentración de nanopartículas, el contenido en sólido de la suspensión, el espesor final de las muestras y la realización de tratamientos térmicos de sinterización. Los composites se han caracterizados en cuanto a resistencia a flexión, densidad, porosidad y fracción en volumen de fibras y sílice.

La utilización de silicasol del 40 % en peso ha permitido mejorar las propiedades mecánicas en torno a un 35 % respecto a materiales de similar microestructura, lo que demuestra el excelente papel aglomerante que realizan las nanopartículas de sílice.

La realización de tratamientos térmicos de sinterización a 900 °C permite obtener una mayor resistencia a flexión debido a que las nanopartículas de sílice comienzan a sinterizar a temperaturas más bajas que las micropartículas.

Al aumentar el contenido de sílice mejoran las propiedades mecánicas hasta un valor máximo del 45 vol. % a partir del cual las suspensiones son demasiado viscosas para la infiltración manual realizada en este proyecto. Además, existe una correlación con la microestructura del material, cuanto menor es la porosidad y mayor la fracción en volumen de sílice del material se obtienen mejores propiedades.

Al reducir el espesor del material es necesario aplicar mayor presión y la resistencia a flexión disminuye debido a que durante el prensado se requiere de mayor presión que degrada las fibras.

La realización de un proceso de reinfiltración con silicasol para la mejora de las propiedades del composite no ha sido posible de manera directa.

Finalmente, las mejores propiedades se han logrado para materiales fabricados a partir de una suspensión del 45 vol.% de sílice dispersa en silicasol de 40 wt.% con 2 capas de fibras SB-2000 compactadas hasta 5,5 mm tras un proceso de sinterización a 900 °C proporcionando una resistencia a flexión de 18 MPa.

7. Bibliografía

- [1]<http://www.morgantechnicalceramics.com/products-materials/about-ceramics/advanced-ceramics/>
- [2]<http://es.wikipedia.org/wiki/Cer%C3%A1mica>
- [3] Springer - Handbook Of Ceramic Composites
- [4] Pritzkow W.E.C. Oxide-Fibre-Reinforced Oxide. Process Engineering.
- [5]http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_silicio_%28IV%29
- [6]<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/si.htm>
- [7] <http://www.broadchemical.com/Products/SilicaSol.htm>
- [8] Blanco Álvarez, F. Materiales poliméricos y compuestos.(Escuela de Minas de Oviedo)
- [9]<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/12/fibra-de-vidrio.html>
- [10]<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/11/fibra-de-carbono.html>
- [11] Martínez Poveda, S. Representación normalizada de piezas de material compuesto.
- [12]http://www.vicentiz.com/productos/mat_refractario/fibras.html
- [13]<http://es.wikipedia.org/wiki/Kevlar>
- [14] Miravete, A. Materiales compuestos I.
- [15]<http://quimica.laguia2000.com/general/cloruro-de-amonio>
- [16]http://www.dow.com/assets/attachments/business/pmat/duramax/duramax_d-3005/tds/duramax_d-3005.pdf
- [17]http://www2.dupont.com/Products/en_RU/Mylar_en.html
- [18]<http://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-100/funcionamiento-caracteristicas/>
- [19]http://www.lpi.tel.uva.es/~nacho/docencia/ing_ond_1/trabajos_03_04/infra_y_ultra/efectos_ultrasonidos.htm
- [20]<http://www.hielscher.com/>
- [21]www.mega.es
- [22]<http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/5.Sinterizacionx.pdf>
- [23]<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema6.MaterialesCERAMICOS.SinterizacionEs tadoSolido.pdf>
- [24] www.carbolite.com

[25] www.instron.com

[26] <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>

[27] <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>

[28] <http://www.javeriana.edu.co/Facultades/Ciencias/neurobioquimica/libros/celular/melecbarrido.htm>

[29] <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753330normalc.html>

[30] <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-barrido.html>

[31] <http://www.bio.puc.cl/uma/equipo02.html>

[32] <http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articulos/es/conceptosbasicosmfluidos/reologia/reologia.html>

[33] Embid, M. Optimización de las condiciones del procesado de materiales compuestos reforzados con fibras de sílice. *Procesado de materiales compuestos cerámicos de matriz de sílice y fibras cerámicas*. Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza.